

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-062801

(43)Date of publication of application : 08.03.1996

(51)Int.Cl.

G03C 7/42

G03C 7/00

G03C 7/00

(21)Application number : 06-214315

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 17.08.1994

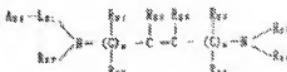
(72)Inventor : KOJIMA TETSUO  
YOSHIKAWA SUSUMU  
OKADA HISASHI  
FUJITA YOSHIHIRO

## (54) METHOD FOR PROCESSING SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an excellent desilverizing property and to reduce bleaching fogging by incorporating a specific iron (III) complex salt in a bath having bleaching ability and a specific compound in a bath having fixing ability.

**CONSTITUTION:** At least one of the iron (III) complex salts expressed by formulas I, II or the like is incorporated in W bath having bleaching ability and at least one of compounds expressed by a formula, RSO<sub>2</sub>OM (in the formula, R represents an aliphatic group, an aromatic group or a heterocyclic group, M represents hydrogen atom or a cation group) in a bath having fixing ability. In formulas I and II, R<sub>11</sub> represents hydrogen atom, an aliphatic group, an aromatic group or a heterocyclic group, X represents -C(X<sub>11</sub>)=N(R<sub>a</sub>)-R<sub>b</sub>, -OR<sub>j</sub> or a heterocyclic group, each of L<sub>11</sub>, L<sub>12</sub> and L<sub>21</sub> represents a bivalent joining group containing an aliphatic group, an aromatic group, a heterocyclic group and/or a group composed of combination with each other, each of A<sub>11</sub> and A<sub>21</sub> represents COOM, OM or the like, each of R<sub>21</sub>-R<sub>27</sub> represents hydrogen atom, an aliphatic group, an aromatic group or the like, each of R<sub>28</sub> and R<sub>29</sub> represents hydrogen atom, a heterocyclic group, halogen atom or the like, each of (a) and (b) is 0 or 1.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-62801

(43)公開日 平成8年(1996)3月8日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup> G 0 3 C 7/00	識別記号 7/42 5 1 0 5 2 0	府内整理番号 F I	技術表示箇所
---	--------------------------------	---------------	--------

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 68 頁)

(21)出願番号 特願平6-214315	(71)出願人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日 平成6年(1994)8月17日	(72)発明者 小島 哲郎 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
	(72)発明者 吉川 将 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
	(72)発明者 岡田 久 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法

(57)【要約】

【目的】脱銀性に優れ、漂白カブリの少ないハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法を提供すること。

【構成】特定のアミノポリカルボン酸系などの化合物の第二鉄錆塩の少なくとも一つとチオスルホン酸系化合物を併用したハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

1

#### 【SSD的安装与使用】

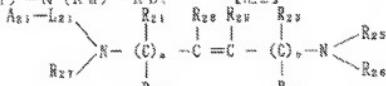
【請求項】 一 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剝層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を露光後、現像処理する処理方法において、漂白能を有する浴が下記一般式(1)、(II)、(III)、(IV)または(Ⅴ)で表される化合物の第二鉄錆塩の少なくとも一つを含有し、着色能を有する浴が下記一般式(A)の少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。一般式

10

【化 1】

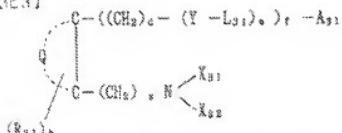


式中、R<sub>b</sub> は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。X は -C(=X<sub>11</sub>)-N(R<sub>a</sub>)-R<sub>b</sub>。



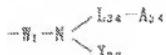
式中、 $A_{II}$ は一般式(1)における $A_I$ と同義である。 $L_{II}$ は一般式(1)における $L_I$ と同義である。 $R_n$ 、 $R_{n'}$ 、 $R_{n''}$ 、 $R_{n'''}$ 、 $R_{n''''}$ 及び $R_{n'''''}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳族族基又はヘテロ環基を表す。 $R_a$ 及び $R_b$ はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳族族基、ヘテロ環基。ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、スルフアモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基を表す。また $R_{2a}$ と $R_{2b}$ は連結して環を形成してもよい。 $a$ 及び $b$ はそれぞれ1又は1を表す。一般式(III)

7/10/37



式中、Qは芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Yは酸素原子または硫黄原子を表す。d、e、f 及びgはそれぞれY又はIを表す。Rnは置換基を表す。hは0～4の整数を表す。hが2～4の整数を表す場合にはRnは同じであってもよく異なっていてもよい。Xnは水素原子又は—Jn—A1n—J2nを表す。Xmは—J3m—A2m—J4m又は

15863



-N(Rc)-C(=Xb)-Rd, -SO<sub>2</sub>N(Rf)  
 Rf), -N(Rg)SO<sub>2</sub>Rh, -SRi, -ORj  
 又はヘテロ環を表す。Xb及びXgはそれぞれ酸素原子  
 または硫黄原子を表す。Ra、Rf、Ri及びRhはそ  
 れぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基  
 を表す。Rbはヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基又は  
 ヘテロ環基を表す。Rc、Re及びRgはそれぞれ水素原  
 子、ヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基  
 を表す。Rd及びRhはそれぞれ脂肪族基、芳香族基、

ヘテロ環基又は—N(R<sub>b</sub>)—R<sub>1</sub>(R<sub>K</sub>及びR<sub>L</sub>はR<sub>a</sub>と同義である。)を表す。L<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>はそれぞれ脂族環基、芳香族環基、ヘテロ環基及び/又はそれらの組み合わせから成る基を含む二種の連結基を表す。A<sub>1</sub>はC<sub>1</sub>O<sub>M</sub>、P<sub>1</sub>O<sub>M</sub>、OM<sub>2</sub>又はS<sub>1</sub>O<sub>M</sub>を表す。Mは水素原子又はカチオンを表す。一般式(1)

$$\begin{array}{c}
 \text{[化2]} \\
 \text{R}_{2z} \text{ R}_{2y} \text{ R}_{2x} \\
 | \quad | \quad | \\
 \text{C} = \text{C} - (\text{C})_n - \text{N} \begin{pmatrix} \text{R}_{2z} \\ | \\ \text{R}_{2x} \end{pmatrix}
 \end{array}$$

を率す。X<sub>23</sub>は水素原子又は二ナモニアを率す。

I<sub>21</sub> I<sub>22</sub> I<sub>23</sub> [式数78] はそれを用いて式

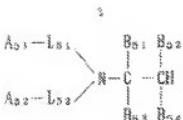
(1)における  $L_{\text{H}}$  と同義である。 $W_1$  は二価の連結基を表す。 $A_{\text{H}}$ 、 $A_{\text{M}}$ 、 $A_{\text{S}}$  及び  $A_{\text{M}}$  はそれぞれ水素原子、 $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$ 、 $\text{SO}_3\text{M}$  ( $M$  は水素原子又はカチオンを表す)、 $\text{X}^{\pm}$  カルボマイル基、アルアミノ基、スルホアミド基、スルファモイル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアミノ基を表す。但し、 $A_{\text{H}} \sim A_{\text{M}}$  の少なくとも一つは  $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$ 、 $\text{SO}_3\text{M}$  を表し、また  $X^{\pm}$  が  $-L_{\text{H}}$  又は  $-A_{\text{M}}$  のときに  $A_{\text{H}}$  が水素原子であることはない。一般式 (IV) [化5]

$$G_1 = (L_{11})_x - C - (L_{12})_x \cdots - \text{NH} - L_{13} \cdots G_2$$

$\times_{11}$

武中、G<sub>1</sub> 及び G<sub>2</sub> はそれぞれ COOM、PO<sub>2</sub>M<sub>2</sub>、OM、SO<sub>3</sub>M (M<sub>1</sub>は水素原子又はカチオンを表す。)、メルカプト基、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アミジノ基、ケアニジノ基又はカルバモイル基を表す。L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 及び L<sub>3</sub> はそれぞれ一般式 (I) における L<sub>1</sub> と同義である。m 及び n はそれぞれ 0 又は 1 を表す。X<sub>1</sub> は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。M<sub>2</sub> は水素原子又はカチオンを表す。一般式 (V)

〔乙〕



式中、 $A_{31}$  及び  $A_{32}$  はそれぞれ一般式 (1) における  $A_{31}$  と同義である。 $L_{31}$  及び  $L_{32}$  はそれぞれ一般式 (1) における  $L_{31}$  と同義である。 $B_{31}$ 、 $B_{32}$ 、 $B_{33}$  及び  $B_{34}$  はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、 $COOM$ 、 $PO_2M_2$ 、 $OM$  又は  $SO_2M$  ( $M$  は水素原子又はカチオンを表す。) を表す。但し、 $B_{31}$  ~  $B_{34}$  の少なくとも一つは  $COOM$ 、 $PO_2M_2$ 、 $OM$  又は  $SO_2M$  を表す。

#### 一般式 (A)



式中、 $R$  は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 $M$  は水素原子またはカチオン基を表す。

【請求項 2】 定着能を有する浴が前記一般式 (A) で表される化合物の少なくとも一つと、下記一般式 (B) で表される化合物の少なくとも一つを含有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載のハロゲン化銀カラーラ写真感光材料の処理方法。

#### 一般式 (B)



式中、 $R'$  は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 $M'$  は水素原子またはカチオン基を表す。

【請求項 3】 定着能を有する浴がチオ硫酸イオンを含有し、さらに前記一般式 (A) で表される化合物の少なくとも一つと、前記一般式 (B) で表される化合物の少なくとも一つを含有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載のハロゲン化銀カラーラ写真感光材料の処理方法。

【請求項 4】 前記一般式 (I)、(II)、(III)、(IV) または (V) で表される化合物の第二鉄錫塩の少なくとも一つおよび前記一般式 (A) の少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とする写真用漂白定着組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法および処理組成物に関するものであり、更に詳しくは漂白カブリが少なくかつ脱銀性（特に低充堿化時）に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法および処理組成物に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】 一般にハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理はカラー発色現像過程と銀除去過程からなる。銀除去過程では、発色現像過程で生じた現像銀が酸化作用を有する漂白液により銀塩に酸化（漂白）され、さらに未使用のハロゲン化銀とともに可溶性銀を形成する定着

剤によって銀塩より除去される。（定着）

漂白と定着はそれぞれ独立した漂白工程と定着工程として行われる場合と、漂白定着工程として同時に行われる場合がある。これらの処理工程の詳細は、ジームス著「ザ セオリー オブ フォトグラフィック プロセス」第4版 (James, "The Theory of Photographic Process" 4th edition) (1977年) に記載されている。上記の処理工程は、自動現像機により行われるのが一般的である。特に近年ではミニラボと呼ばれる小型の自動現像機が店頭に設置され、顧客に対して迅速な処理サービスが広まっている。こうした背景から、近年特に処理工程の迅速化が強く要望されており、漂白工程、定着工程あるいは漂白定着工程に関しても大幅な迅速化が要まれている。更に、様々な場所で処理が行われるようになつたことで、処理液の問題が大きくなってきた。

漂白工程において從来から使用されてきたエチレンジアミン四酢酸第二鉄錫塩は酸化力が弱いという根本的な欠陥があり、漂白促進剤の使用等の改良が加えられてきたにもかかわらず、前述の迅速漂白という目標を達成するには至っていない。迅速な漂白を達成する漂白剤としては赤色塩、塩化鉄、臭素酸塩等が知られているものの、赤色塩においては環境公害上の問題から、塩化鉄においては金属腐食等の取扱上の不便さ等から、また臭素酸塩においては液の不安定性の問題から、広く使用することはできない。従って、取扱性が良く、廃液の排出上の問題のない迅速な漂白を達成する漂白剤が望まれていた。最近そうした条件を満たす漂白剤として、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄錫塩が開発されている。しかしながら、この漂白剤を用いた場合は漂白に伴う漂白カブリが生ずるために十分満足できるものではない。一方、定着工程においても写真処理液の補充量を減らすことが活発に検討されている。しかし、低補充量が進むにつれてランニング疲労液中に蓄積する銀イオン、ハロゲンイオン（例えは溴素イオン、臭素イオン、氯素イオン）の量が増大し、それとともに定着進行が遅くなることが大きな問題となっており、低補充化した際にも定着遅れがない組成が望まれている。この点を改良するために從来から定着浴にチオシアニ酸イオン（例えチオシアニ酸アンモニウム、チオシアニ酸ナトリウム）を添加することが行われているが、定着遅れがけん引に改良されなかつたり、チオシアニ酸イオンの環境への影響が懸念されることから、良好な素材が望まれていた。この漂白剤と定着剤は迅速化の観点からカラー印画紙の処理等では漂白定着浴として同一浴で使用されている。ここで用いられる漂白剤は通常エチレンジアミン四酢酸第二鉄錫塩である。近年迅速化をさらに進めため、酸化力のもつと高い（酸化還元電位の高い）1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄錫塩のような酸化剤が漂白定着浴中で使用されるようになつた。しかし、漂白定着浴中でも前述の漂白カブリが大きいことや、漂白定着化した

ためにチオ硫酸塩の酸化劣化がさらに大きくなるために実用上十分とはいえない。この問題は、近年低補光率が進むにつれて致命的な欠陥となってきた。従って、上記問題点を解決する漂白剤と定着剤の開発およびそれを用いた処理組成物、処理方法が強く望まれていた。

### 【0003】

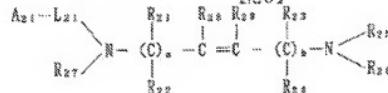
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の第1の目的は脱銀性に纏めた処理組成物及びこれによる処理方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、漂白カブリの少ない処理組成物及びこれによる処理方法を提供することにある。

### 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の処理方法および処理組成物により達成された。

(1) 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を露光後、現像処理する処理方法において、漂白能を有する浴が下記一般式(1)、(1D)、(II)、(IV)または(V)で表される化合物の第二鉄錯塩の少なくとも一つを含有し、定着能を有する浴が下記一般式(A)の少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。一般式(1)

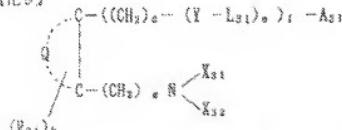
### 【0005】



【0008】式中、Anは一般式(1)におけるAnと同義である。Lnは一般式(1)におけるLnと同義である。R21、R22、R23、R24、R25、R26及びR27は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。R26及びR27はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基を表す。またR24とR25は連結して環を形成してもよい。a及びbはそれぞれ0又は1を表す。一般式(III)

### 【0009】

#### 【化9】



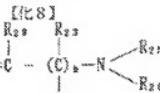
【0010】式中、Qは芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Yは被素原子または硫黄原子を表す。d、e、f及びgはそれぞ

### 【化7】



【0006】式中、R11は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。Xは—C(=Xu)—N(Ra)—Rb、—N(Rc)—C(=Xu)—Rd、—SO2NRe(=Rf)、—N(Rg)SO2R11、—SR11、—OR11又はヘテロ環を表す。Xu及びXfはそれぞれ水素原子または硫黄原子を表す。Ra、Rf、R11及びR12はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。Rbはヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。Rc、Re及びRgはそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。Rd及びR11はそれぞれ脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又は—N(Rk)—Rl(=Rk及びRlはR11と同義である。)を表す。L11及びL12はそれぞれ脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基及び/又はそれらの組み合わせから成る基を含む二価の連絡基を表す。AuはCOOM、PO3Me、OM又はSO3Mを表す。Mは水素原子又はカチオンを表す。一般式(1)

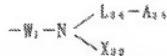
### 【0007】



れ0又は1を表す。R21は置換基を表す。hは0~4の整数を表す。hが2~4の整数を表す場合にはR22は同じであってもよく異なっていてもよい。Xuは水素原子又は—L12—A11を表す。Xfは—L11—A11又は

### 【0011】

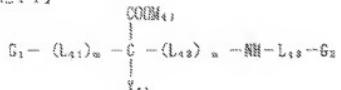
#### 【化10】



【0012】を表す。Xuは水素原子又は—L21—A21を表す。Ln、Lm、Ln、Ln及びLnはそれぞれ一般式(1)におけるLnと同義である。W1は二価の連絡基を表す。An、An、An、An及びAnはそれぞれ水素原子、COOM、PO3Me、OM、SO3M又は水素原子又はカチオンを表す。カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホニアミド基、スルファモイル基、アルコキシ基、アルキルオキシ基又はアミノ基を表す。射し、An—Anの少なくとも一つはCOOM、PO3Me、OM、SO3Mを表し、またXuが—L21—A21のときにAnが水素原子であることはない。一般式(IV)

### 【0013】

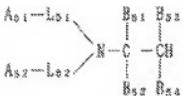
## 【化11】



【0014】式中、 $G_1$  及び  $G_2$  はそれぞれ  $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$ 、 $\text{SO}_3\text{M}$  ( $M$  は水素原子又はカチオンを表す)、メルカブト基、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アルキルサルオ基、アミジノ基、アグニジノ基又はカルバモイル基を表す。 $L_{11}$ 、 $L_{12}$  及び  $L_{13}$  はそれぞれ一般式 (I) における  $L_{11}$  と同義である。 $n$  及び  $m$  はそれぞれ 0 又は 1 を表す。 $X_n$  は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。 $M_2$  は水素原子又はカチオンを表す。一般式 (V)

## 【0015】

## 【化12】



【0016】式中、 $A_{21}$  及び  $A_{22}$  はそれぞれ一般式 (I) における  $A_{11}$  と同義である。 $L_{21}$  及び  $L_{22}$  はそれぞれ一般式 (I) における  $L_{12}$  と同義である。 $B_{21}$ 、 $B_{22}$ 、 $B_{23}$  及び  $B_{24}$  はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、 $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$  又は  $\text{SO}_3\text{M}$  ( $M$  は水素原子又はカチオンを表す) を表す。組し、 $B_{21}$ ～ $B_{24}$  の少なくとも一つは  $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$  又は  $\text{SO}_3\text{M}$  を表す。

## 【0017】一般式 (A)

$R\text{SO}_3\text{M}$

式中、 $R$  は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 $M$  は水素原子またはカチオン基を表す。

【0018】(2) 定着能を有する浴が前記一般式 (A) で表される化合物の少なくとも一つと、下記一般式 (B) で表される化合物の少なくとも一つを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

一般式 (B)

$R'\text{SO}_3\text{M}'$

式中、 $R'$  は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 $M'$  は水素原子またはカチオン基を表す。

【0019】(3) 定着能を有する浴がチオ硫酸イオンを含有し、さらに前記一般式 (A) で表される化合物の少なくとも一つと、前記一般式 (B) で表される化合物の少なくとも一つを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

(4) 前記一般式 (I)、(II)、(III)、(IV) ま

たは (V) で表される化合物の第二鉄錯塩の少なくとも一つおよび前記一般式 (A) の少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とする写真用漂白定着組成物。

【0020】本明発において、漂白能を有する浴としては漂白浴、漂白定着浴などを挙げることができる。定着能を有する浴としては、定着浴、漂白定着浴などを挙げることができる。また、漂白能を有する浴と定着能を有する浴とは別々の独立した浴であってもよいし、1つの浴(例、漂白定着浴)となっていてもよい。

【0021】次に、一般式 (I) で表される化合物について以下に詳細に説明する。一般式 (I) において

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  及び  $R_8$  で表される脂肪族基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基(好ましくは炭素数 1～12、より好ましくは炭素数 1～6、特に好ましくは炭素数 1～3)、アルケニル基(好ましくは炭素数 2～12、より好ましくは炭素数 2～6、特に好ましくは炭素数 2～4)、アルキニル基(好ましくは炭素数 2～12、より好ましくは炭素数 2～6、特に好ましくは炭素数 2～4)が挙げられ、好ましくはアルキル基であり、より好ましくは鎖状のアルキル基である。脂肪族基の例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -ブロピル基、 $t$ -ブロピル基、シクロヘキシル基、ヘンジル基、アリル基等が挙げられる。これら脂肪族基は漂白能を有してもよく、置換基としては、例えばアルキル基(好ましくは炭素数 1～12、より好ましくは炭素数 1～6、特に好ましくは炭素数 1～3)のアルキル基であり、例えればメチル基、エチル基などが挙げられる。)、アラルキル基(好ましくは炭素数 7～12、より好ましくは炭素数 7～10、特に好ましくは炭素数 7 または 8 のアラルキル基であり、例えればブチニルメチル基、フェニルエチル基などが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数 2～8、より好ましくは炭素数 2～6、特に好ましくは炭素数 2～4)のアルケニル基であり、例ええばアリル基などが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数 2～8、より好ましくは炭素数 2～6、特に好ましくは炭素数 2～4)のアルキニル基であり、例えればブロパルギル基などが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数 6～12、より好ましくは炭素数 6～10、特に好ましくは炭素数 6～8 のアリール基であり、例えればフェニル基、 $p$ -メチルフェニル基などが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数 1～8、より好ましくは炭素数 1～6、特に好ましくは炭素数 1～4 のアルコキシ基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数 6～12、より好ましくは炭素数 6～10、特に好ましくは炭素数 6～8 のアリールオキシ基であり、例えればフェニルオキシ基などが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数 2～12、より好ましくは炭素数 2～10、特に好ましくは炭素数 2～8 のアシル

基であり、例えばアセチル基は、ベンゾイル基などが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニル基などが挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～11、特に好ましくは炭素数7～9のアリールオキシカルボニル基であり、例えばフェニルオキシカルボニル基などが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～10、特に好ましくは炭素数2～8のアシルオキシ基であり、例えばアセトキシ基などが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～10、特に好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4のスルホニルアミノ基であり、例えばアセチルアミノ基などが挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4のスルホニルアミノ基であり、例えばメタンスルホニルアミノ基などが挙げられ

る。）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素1～6、特に好ましくは炭素数1～4のウレイド基であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基などが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～10、より好ましくは炭素2～6、特に好ましくは炭素数2～4のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～14、より好ましくは炭素7～12、特に好ましくは炭素数7～8のアリールオキシカルボニルアミノ基であり、例えばフェノキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～10、より好ましくは炭素0～6、特に好ましくは炭素数0～4のスルファモイル基であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基などが挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素1～6、特に好ましくは炭素数1～4のカルバモイル基であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基などが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4のアルキルチオ基であり、例えばメチルチオ基、カルボキシメチルチオ基などが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～12、より好ましくは炭素数6～10、特に好ましくは炭素数6～8のアリールチオ基などが挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4のスルホニル基であり、例えばメチルチオ基、カルボニルチオ基などが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは

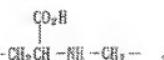
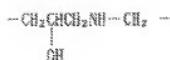
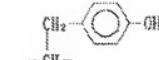
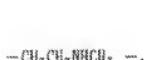
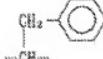
炭素数1～4のスルフィニル基であり、例えばメタンスルフィニル基などが挙げられる。）、ヒドロキシ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ホスホ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、ヘテロ環基（例えばイミダゾリル、ピリジル）などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。置換基として好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アンル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アンルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、ヘテロ環基であり、より好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アンルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイル基、カルバモイルチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、ヘテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アンル基、アンルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、ヘテロ環基である。R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>、R<sub>e</sub>、R<sub>f</sub>、R<sub>g</sub>、R<sub>h</sub>、R<sub>i</sub>、R<sub>j</sub>、R<sub>k</sub>及びR<sub>l</sub>で表される芳香族基は、芳香族取代水素基（アリール基）を表し、單環または二環でもよく、好ましくは炭素数6～20であり、より好ましくは炭素数6～10であり、特に好ましくは炭素数6～8である。アリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基などが挙げられ、フェニル基が特に好ましく。このアリール基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えばR<sub>II</sub>などで表される脂肪族基が有してもよい置換基として挙げたものが適用できる。R<sub>II</sub>、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>、R<sub>e</sub>、R<sub>f</sub>、R<sub>g</sub>、R<sub>h</sub>、R<sub>i</sub>、R<sub>j</sub>、R<sub>k</sub>及びR<sub>l</sub>で表されるヘテロ環基は、窒素原子、硫酸原子または硫酸原子のうち少なくとも一つを含む3～10員のヘテロ環であり、飽和であっても不飽和であってもよく、またこれらは單環であっても、更に他の芳香環もしくはヘテロ環と縮合環を形成してもよい。ヘテロ環としては、好ましくは5～6員の不飽和ヘテロ環であり、より好ましくはヘテロ原子が窒素原子である5～6員の芳香族ヘテロ環である。ヘテロ環としては、好ましくはピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、インドール、トリアゾール、チアシアゾール、オキサゾラーフィール、テトラゾール、アザインデンであり、より好ましくはピリジン、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、インドール、トリアゾール、チアシアゾール、オキサゾラーフィール、アザインデンであり、より好ましくはピリジン、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、テトラゾール、アザインデンであり、特に好ましくは、ピリジン、イミダゾール、ピ

ラゾールである。これらヘテロ環基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば  $R_0$  などで表される脂肪族基が有してもよい置換基として挙げたものが適用できる。また、 $R_a$  と  $R_b$ 、 $R_c$  と  $R_d$ 、 $R_e$  と  $R_f$ 、 $R_g$  と  $R_h$ 、 $R_k$  と  $R_l$  はそれぞれ連結して環を形成してもよい。 $L_n$  及び  $L_m$  で表される二価の連結基としては、炭素数 1 ないし 10 の鎖状、分枝又は環状のアルキレン基（好ましくは炭素数 1 ないし 8、より好ましくは炭素数 1 ないし 4、特に好ましくは炭素数 1 又は 2 のアルキレン基）、炭素数 6 ないし 16 のアリーレン基（好ましくは炭素数 6 ないし 12、より好ましくは炭素数 6 ないし 10、特に好ましくは炭素数 6 ないし 8 のアリーレン基）、炭素数 7 ないし 17 のアラルキレン基（好ましく  $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、

は炭素数 7 ないし 13、より好ましくは炭素数 7 ないし 11、特に好ましくは炭素数 7 ないし 9 のアラルキレン基）、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR_0-$ （ $R_0$  は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又はドロキシ基）、 $-SO_2-$  とアルキレン基又はアリーレン基の組み合わせから成る基が好ましい。更に可能な場合にはこれらの組み合わせでもよい。また、これらの二価の連結基は置換基を有してもよく置換基として挙げたものが適用できる。 $L_n$ 、 $L_m$  の好ましい具体例として以下のものが挙げられ、特にメチレン基、エチレン基が好ましい。

## 【0022】

## 【化13】



【0023】  $A_1$  は  $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_2\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$  又は  $S_0\text{M}$  ( $M$  は水素原子又はカチオンを表す。) を表し、好ましくは  $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_2\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$  であり、より好

ましくは  $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_2\text{M}_2$  であり、特に好ましくは  $\text{COOM}$  である。 $M$  で表されるカチオンは、有機又は無機のカチオンのいずれでもよく、例えばアルカリ金属

(リチウム、ナトリウム、カリウム、など)、アンモニウム(アンモニウム、テトラエチルアンモニウムなど)、ビリジニウムなどが挙げられる。更に、R<sub>1</sub>、X、L<sub>11</sub>、L<sub>12</sub>は可能な場合には連結して環を形成してよい。一般式(I)で表される化合物のうち、好まし一般式(VI)

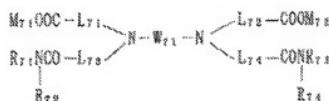


くは下記一般式(VII)、(VIII)、(IX)又は(X)で表される化合物である。

【0024】

【化14】

### 一般式(VII)



### 一般式(VIII)



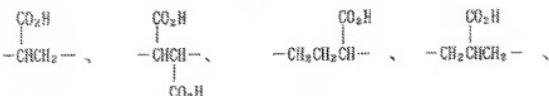
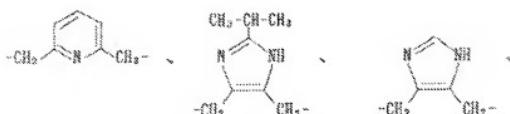
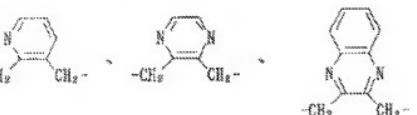
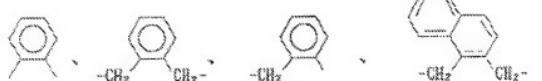
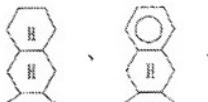
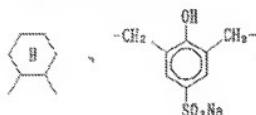
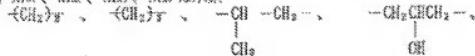
### 一般式(IX)



【0025】式中、L<sub>11</sub>、L<sub>12</sub>は一般式(I)のそれらと同義である。L<sub>71</sub>、L<sub>72</sub>、L<sub>73</sub>、L<sub>74</sub>、L<sub>81</sub>、L<sub>82</sub>、L<sub>91</sub>、L<sub>92</sub>及びL<sub>93</sub>は一般式(I)におけるL<sub>11</sub>と同義である。M<sub>71</sub>、M<sub>72</sub>、Mn、M<sub>73</sub>、M<sub>74</sub>、M<sub>81</sub>及びM<sub>91</sub>は一般式(I)におけるMと同義である。R<sub>71</sub>は一般式(I)におけるR<sub>11</sub>と同義であり、好ましくは炭素数1～4、特に好ましくは炭素数1又は2のアルキル基である。X<sub>81</sub>、X<sub>82</sub>及びX<sub>91</sub>はヘテロ環基を表し、好ましくは5～6員の不飽和ヘテロ環であり、より好ましくはヘテロ原子が複数原子である5～6員の芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくは置換または無置換のピリジン、イミダゾールである。W<sub>71</sub>及びW<sub>91</sub>はそれ自身アルキレン基及び/又はアリーレン基を含む二種の連結基を表す。二種の連結基としては、好ましくは炭素数2ないし8のアルキレン基、炭素数6ないし10のアリーレン基、炭素数7ないし10のアラキレン基、炭素数5～10のシクロアルカン基、ヘテロ環

46 好ましくは炭素数1～4、特に好ましくは炭素数1又は2のアルキル基)である。X<sub>81</sub>、X<sub>82</sub>及びX<sub>91</sub>はヘテロ環基を表し、好ましくは5～6員の不飽和ヘテロ環であり、より好ましくはヘテロ原子が複数原子である5～6員の芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくは置換または無置換のピリジン、イミダゾールである。W<sub>71</sub>及びW<sub>91</sub>はそれ自身アルキレン基及び/又はアリーレン基を含む二種の連結基を表す。二種の連結基としては、好ましくは炭素数2ないし8のアルキレン基、炭素数6ないし10のアリーレン基、炭素数7ないし10のアラキレン基、炭素数5～10のシクロアルカン基、ヘテロ環

基、 $-(W^1-O-)$  a)  $-W^2-$ 、 $-(W^1-S-)$   
 $a_1-W^2-(W^1)$ 、 $W^2$ はアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基又はヘテロ環基を表す。a) は1、  
 2又は3を表す。)、 $-W^1-N(D)$   $-W^2-(D$ は  
 水素、脱水素、 $-La-COO_{\text{Me}}$ 、 $-La-P(O)$   
 $_{\text{Me}}M_{\text{Me}}$ 、 $-L_a-OH$ 、 $-L_a-SO_3M_{\text{e}}$  ( $L_a$ は  
 硫素数1ないし8のアルキレン基、硫素数6ないし10  
 のアリーレン基、硫素数7ないし10のアラルキレン基  
 又はヘテロ環基を表す。 $M_{\text{e}}$ 、 $M_{\text{Me}}$ 、 $M_{\text{Me}}$ 、 $M_{\text{Me}}$ は水素



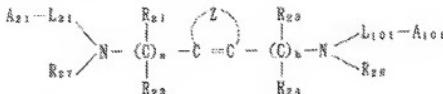
原子又はカチオンを表す。)が挙げられ、更にこれらの組み合わせでもよい。これらの二種の構造基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えば一般式(1)におけるR<sub>11</sub>の置換基として挙げたものが適用できる。W<sub>n</sub>、W<sub>m</sub>の具体例として例えば以下のものが挙げられる。

【0026】

【化15】

【0027】次に、一般式(1)で表される化合物について以下に詳細に説明する。R<sub>11</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>33</sub>、R<sub>44</sub>、

R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>及びR<sub>25</sub>で表される脂肪族基、芳香族基。ヘテロ環基は一般式(1)におけるそれらと同義である。R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>で表されるアシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基およびスルフィニル基は炭素数1ないし12のものが好ましく、より好ましくは炭素数1ないし8であり、特に好ましくは炭素数1ないし6である。R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>、R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub>としては水素原子が好ましい。また、R<sub>23</sub>とR<sub>24</sub>は一般式(X)



【0029】式中、A<sub>21</sub>、L<sub>21</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>、R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub>、R<sub>27</sub>及びR<sub>28</sub>は一般式(1)のそれらと同義である。L<sub>21</sub>はL<sub>22</sub>と同義であり、A<sub>21</sub>はA<sub>22</sub>と同義である。L<sub>22</sub>はL<sub>23</sub>または6員を形成する非金属原子環を表す。Zで形成される5員または6員環としては芳香族環（例えばベンゼン、ナフタレン）、ヘテロ環（例えばピリジン、ピラジン、ピリミジン、キノリン、キノキサリン）であり、より好ましくはベンゼン、イミダゾールである。Qで形成される基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えば一般式(1)のR<sub>21</sub>の置換基として挙げたものが適用できる。一般式(1)で表される化合物のうち、更に好ましくは下記一般式(X)で表される化合物である。

【0028】  
【化16】

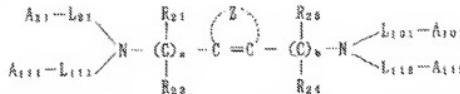
入位にあることが好ましい。更に、R<sub>23</sub>とR<sub>24</sub>は連結して環を形成してもよい。a及びbは0又は1を表し、好ましくはa及びbのうち少なくとも一方が1であり、より好ましくはa、bとも1である。一般式(1)で表される化合物のうち、好ましくは下記一般式(X)で表される化合物である。

【0030】  
【化17】

成まれる環として、好ましくはベンゼン、ナフタレン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン、ピリミジン、キノリン、キノキサリンであり、より好ましくはベンゼン、イミダゾールである。Qで形成される基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えば一般式(1)のR<sub>21</sub>の置換基として挙げたものが適用できる。一般式(1)で表される化合物のうち、更に好ましくは下記一般式(X)で表される化合物である。

【0031】  
【化18】

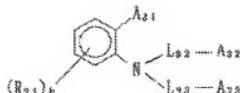
【0031】式中、A<sub>21</sub>、L<sub>21</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>、R<sub>25</sub>、a及びbは一般式(1)のそれらと同義である。L<sub>21</sub>、L<sub>22</sub>及びL<sub>23</sub>はそれぞれL<sub>21</sub>と同義であり、A<sub>21</sub>、A<sub>22</sub>及びA<sub>23</sub>はそれぞれA<sub>21</sub>と同義であり、Zは一般式(X)のZと同義である。次に、一般式(1)で表される化合物について以下に詳細に説明する。Qは芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Qで形成される芳香族炭化水素基としては、炭素数5～20のものが好ましく、より好ましくは炭素数5～12、特に好ましくは6～10であり、單環であっても更に芳香環やヘテロ環と縮環していてもよいが、單環又は二環のものが好ましい。Qで形成される芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基（二価の場合にはフェニレン基）、ナフチル基（二価の場合にはナフチレン基）等が挙げられる。Qで形成されるヘテロ環基は、飽和であっても不飽和であってもよく、またこれらは单環であっても、更に他の芳香環もしくはヘテロ環と縮合環を形成してもよい。ヘテロ環と



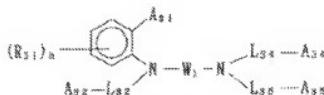
しては、好ましくは5～6員の单環の不飽和ヘテロ環であり、より好ましくはヘテロ原子が複数原子である5～6員の芳香族ヘテロ環基である。ヘテロ環としては、好ましくはピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、チオフェン、ビロール、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、オキソゾール、インドールであり、より好ましくはピリジン、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、オキソゾール、インドールであり、特に好ましくは、ピリジン、イミダゾール、ピラゾールである。これらヘテロ環基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば一般式(1)におけるR<sub>21</sub>などで表される脂肪族基が有してもよい置換基として挙げたものが適用できる。Qはフェニレン基を形成する場合が特に好ましい。Yは酸素原子又は硫黄原子を表し、好ましくは酸素原子である。d、e、f及びgはそれぞれ0又は1を表し、好ましくは0である。R<sub>21</sub>は置換基を表し、置換基としては一般式(1)におけるR<sub>21</sub>で表される置換基が適用できる。hは0～4の整数を表し、好ましくは0～

3、より好ましくは～2、特に好ましくは1又は1である。L<sub>11</sub>が2～4の複数の時、R<sub>11</sub>は同一又は互いに異なっていてもよい。X<sub>11</sub>としては-L<sub>11</sub>-A<sub>11</sub>が好ましい。X<sub>11</sub>としては-L<sub>11</sub>-A<sub>11</sub>が好ましい。A<sub>11</sub>、A<sub>12</sub>、A<sub>13</sub>、A<sub>14</sub>及びA<sub>15</sub>はそれぞれ水素原子、COOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM、SO<sub>3</sub>M（Mは水素原子又はカチオンを表す）、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホニアミド基、スルファモイル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアミノ基を表す。但し、A<sub>11</sub>～A<sub>15</sub>の少なくとも一つはCOOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM、SO<sub>3</sub>Mを表し、またX<sub>11</sub>が-L<sub>11</sub>-A<sub>11</sub>のときにA<sub>11</sub>が水素原子であることはない。A<sub>16</sub>～A<sub>18</sub>で表されるカルバモイル基、アシルアミノ基、スルホニアミド基、スルファモイル基、アルコキシ基、アルキルチオ基及びアミノ基は置換基を有してもよく、置換基としては一般式(I)におけるR<sub>11</sub>の置換基として挙げたものも適用できる。A<sub>19</sub>～A<sub>20</sub>のカルバモイル基、スルファモイル基としては、無置換のものやアルキル基、アリール基、ヘテロ環で置換されたもののが好ましく、置換基を有する場合、炭素数1～10のものが好ましく、より好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～4のものである。例えば、カルバモイル基としては、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、N-(4-ースルフェニル)カルバモイル等を挙げることができる。スルファモイル基としては、スルファモイル、N-メチルスルファモイル等を挙げることができる。A<sub>21</sub>～A<sub>22</sub>のアシルアミノ基としては、無置換のアルキルアシルアミノ基や置換基（好ましくは、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子）で置換されたアルキルアシルアミノ基が好ましく、より好ましくは炭素数1～1。

## 一般式(XII)



## 一般式(XIII)



【D033】式中、A<sub>11</sub>～A<sub>15</sub>、L<sub>11</sub>～L<sub>15</sub>、W<sub>1</sub>、R<sub>11</sub>及びL<sub>16</sub>は、一般式(HI)におけるそれらと同義である。一般式(HI)で表される化合物のうち、より好まし

り、更に好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3のものである。アシルアミノ基としては、アセチルアミノ、ベンズイルアミノ、1-ブタジアミド、トリフルオロアセチルアミノ等が挙げられる。A<sub>16</sub>～A<sub>18</sub>のスルホニアミド基としては、無置換のアルキルスルホニアミド基や置換基（好ましくは、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子）で置換されたアルキルスルホニアミド基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10、更に好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3のものである。アルキルスルホニアミド基としては、メタンスルホニアミド、トリフルオロメタンスルホニアミド等が挙げられる。A<sub>19</sub>～A<sub>20</sub>のアミノ基としては、無置換のアミノ基、無置換のアルキルアミノ基又は置換基（好ましくは、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ホスホ基、スルホ基）で置換されたアルキルアミノ基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10、更に好ましくは炭素数1～6、特に好ましくは炭素数1～3のものである。アミノ基としては、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、カルボキシメチルアミノ基等が挙げられる。A<sub>21</sub>～A<sub>22</sub>としては、COOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM、SO<sub>3</sub>Mが好ましく、より好ましくはCOOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>であり、特に好ましくはCOOMである。L<sub>11</sub>、L<sub>12</sub>、L<sub>13</sub>及びL<sub>14</sub>はそれぞれ一般式(I)におけるL<sub>11</sub>と同義である。W<sub>1</sub>で表される二価の連結基は、一般式(VI)におけるW<sub>11</sub>と同義である。一般式(HI)で表される化合物のうち、好ましくは下記一般式(XIV)又は(XV)で表される化合物である。

## 【D032】

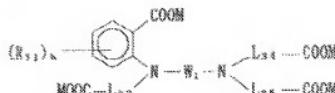
## 【化18】

くは下記一般式(XIV)で表される化合物である。

## 【D034】

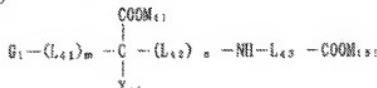
## 【化19】

## 一般式 (XIV)



【0035】式中、 $L_{41}$ 、 $L_{42}$ 、 $L_{43}$ 、 $W_1$ 、 $R_n$  及び  $m$  は、一般式 (IV) におけるそれらと同義である。 $M$  は水素原子又はカチオンを表し、同一又は互いに異なつていてもよい。次に、一般式 (IV) で表される化合物について以下に詳細に説明する。 $G_1$  及び  $G_2$  はそれぞれ  $COOM$ 、 $PO_3M_2$ 、 $OM$ 、 $SO_3M$  ( $M$  は水素原子又はカチオンを表す)、メルカブト基、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アルキルテオ基、アミジノ基、グアニジノ基又はカルバモイル基を表す。 $G_1$  及び  $G_2$  で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基はそれぞれ一般式 (I) における  $R_1$  で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基と同義である。 $G_3$  及び  $G_4$  で表されるアルキルテオ基、カルバモイル基は一般式 (I) における  $R_2$  が有してもよい構成員として挙げたアルキルテオ基、カルバモイル基と同義である。

## 一般式 (XV)



【0036】式中、 $G_1$ 、 $L_{41}$ 、 $L_{42}$ 、 $L_{43}$ 、 $X_{41}$ 、 $M$ 、 $n$ 、 $m$  及び  $n$  は一般式 (I) におけるそれらと同義である。 $M$  は水素原子又はカチオンを表す。一般式 (IV) で表される化合物のうち、より好ましくは下記一般式 (XVI)



## 一般式 (XVII)



【0039】式中、 $L_{41}$ 、 $M$ 、 $X_{41}$ 、 $m$  は一般式 (IV) におけるそれらと同義である。 $L_{42}$ 、 $L_{43}$  は一般式 (IV) における  $L_{41}$  と同義である。 $M$  は  $M_{41}$ 、 $M_{42}$ 、 $M_{43}$ 、 $M_{44}$ 、 $M_{45}$ 、 $M_{46}$ 、 $M_{47}$  は一般式 (IV) における  $M_{41}$  と同義である。 $X_{41}$  は一般式 (IV) における  $X_{41}$  と同義である。

ルバモイル基と同義である。 $L_{41}$ 、 $L_{42}$  及び  $L_{43}$  はそれぞれ一般式 (I) における  $L_{41}$  と同義である。 $m$  及び  $n$  はそれぞれ 0 又は 1 を表す。 $m$  として好ましくは 1 である。 $n$  として好ましくは 0 である。 $X_{41}$  は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表し、 $X_{42}$  で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基は一般式 (I) における  $R_2$  で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基と同義である。 $X_{43}$  としては水素原子がより好ましい。一般式 (IV) で表される化合物のうち、好ましくは下記一般式 (XV) で表される化合物である。 $M$  は水素原子又はカチオンを表す。

## 【0036】

## 【化20】

式 (XVI) 又は (XVII) で表される化合物である。

## 【0038】

## 【化21】

30

式 (XVI) 又は (XVII) で表される化合物である。

## 【0038】

## 【化21】

30

式 (XVI) 又は (XVII) で表される化合物である。

## 【0038】

## 【化21】

30

式 (XVI) 又は (XVII) で表される化合物である。

## 【0038】

## 【化21】

30

式 (XVI) 又は (XVII) で表される化合物である。

## 【0038】

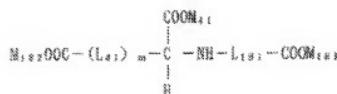
## 【化21】

30

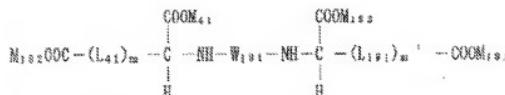
$n$  と同義である。 $m'$  は一般式 (IV) における  $m$  と同義である。 $W_{171}$  は一般式 (VII) における  $W_{171}$  と同義である。一般式 (IV) で表される化合物のうち、特に好ましくは下記一般式 (XVIII) 又は (XIX) で表される化合物である。

## 【0049】

一般式 (IV)(II)



一般式 (III)



【0041】式中、 $\text{L}_{41}$ 、 $\text{M}_{12}$ 、 $m$ は一般式 (IV) におけるそれらと同義である。 $\text{L}_{12}$ 、 $\text{L}_{12}'$ は一般式 (IV) における $\text{L}_{12}$ と同義である。 $\text{M}_{12}$ 、 $\text{M}_{12}'$ 、 $\text{M}_{12}''$ は一般式 (IV) における $\text{M}_{12}$ と同義である。 $m'$ は一般式 (IV) における $m$ と同義である。 $\text{W}_{12}$ は一般式 (VI) における $\text{W}_{12}$ と同義である。次に、一般式 (V) で表される化合物について以下に詳細に説明する。式中、 $\text{A}_{12}$ 及び $\text{A}_{12}'$ はそれぞれ一般式 (I) における $\text{A}_{12}$ と同義である。 $\text{L}_{41}$ 及び $\text{L}_{41}'$ はそれぞれ一般式 (I) における $\text{L}_{41}$ と同義である。 $\text{B}_{12}$ 、 $\text{B}_{12}'$ 、 $\text{B}_{12}''$ 及び $\text{B}_{12}'''$ はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、 $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_2\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$ 又は $\text{SOM}$ ( $\text{M}$ は水素原子又はカチオンを表す。)を表す。

但し、 $\text{B}_{12} \sim \text{B}_{12}'''$ の少なくとも一つは $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_2\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$ 又は $\text{SOM}$ を表す。 $\text{B}_{12} \sim \text{B}_{12}'''$ で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基は一般式 (I) における $\text{R}_{12}$ で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基と同義である。 $\text{B}_{12} \sim \text{B}_{12}'''$ のうち少なくとも一つは $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_2\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$ であることが好ましく、より好ましくは $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_2\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$ であり、特に好ましくは $\text{COOM}$ である。一般式 (V) で表される化合物のうち、好ましくは下記一般式 (X) で表される化合物である。

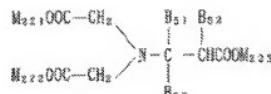
## 【0042】

## 【化23】

一般式 (X)



一般式 (XII)

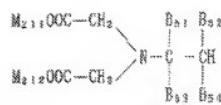


【0043】式中、 $\text{L}_{41}$ 、 $\text{L}_{12}$ 、 $\text{B}_{12} \sim \text{B}_{12}'''$ は一般式 (V) におけるそれらと同義である。 $\text{M}_{12}$ 、 $\text{M}_{12}'$ は水素原子又はカチオンを表す。一般式 (V) で表される化合物のうち、より好ましくは下記一般式 (XI) で表される化合物である。

## 【0044】

## 【化24】

一般式 (XI)



【0045】式中、 $\text{B}_{51} \sim \text{B}_{54}$ は一般式 (V) におけるそれらと同義である。 $\text{M}_{12}$ 、 $\text{M}_{12}'$ は水素原子又はカチオンを表す。一般式 (V) で表される化合物のうち、より好ましくは下記一般式 (XII) で表される化合物である。

## 【0046】

## 【化25】

20

49

50

55

【0047】式中、 $B_{31} \sim B_{33}$  は一般式 (V) におけるそれらと同様である。 $M_{31} \sim M_{33}$  は水素原子又はカチオンを表す。一般式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V) で表される化合物の代表例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0048】

【化26】

I - 1.



【0049】

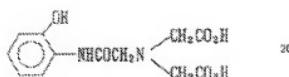
【化27】

10

I - 2.



I - 3.

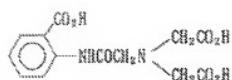


20

I - 4.

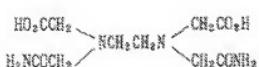


I - 5.



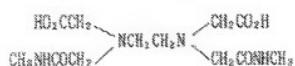
30

I - 6.



40

I - 7.

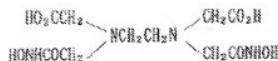


50

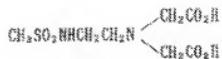
27

28

I - 8.



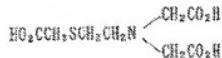
I - 9.



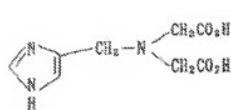
I - 10.



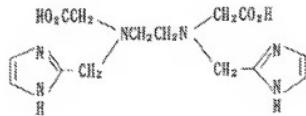
I - 11.



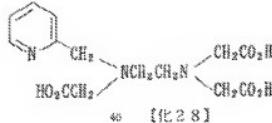
I - 12.



I - 13.



I - 14.

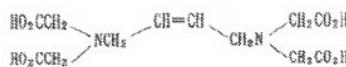


[0050]

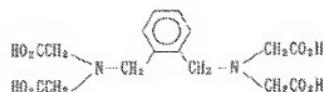
29

30

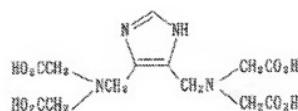
II-1.



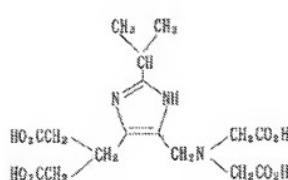
II-2.



II-3.



II-4.

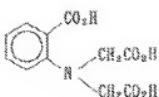


【0051】

【化29】

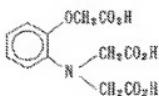
31

III-1.

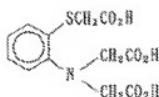


32

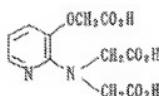
III-2.



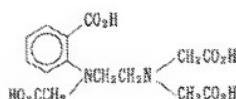
III-3.



III-4.



III-5.

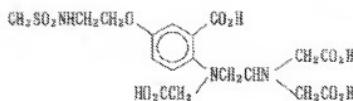


【0052】

【化30】

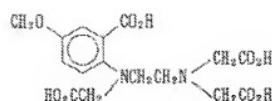
33

III-6.

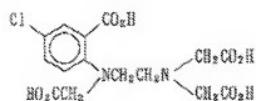


34

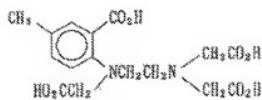
III-7.



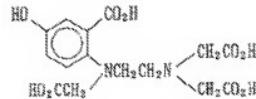
III-8.



III-9.



III-10.

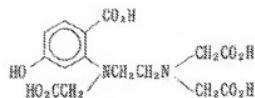


【0053】

【化31】

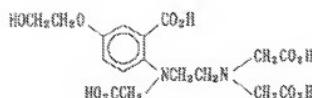
35

III-11.

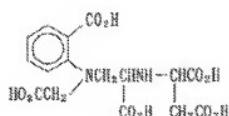


36

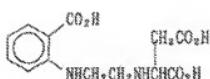
III-12.



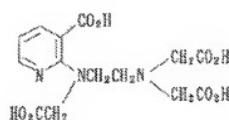
III-13.



III-14.



III-15.



【0054】

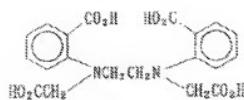
【化32】

49

50

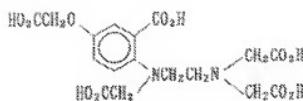
37

III-16.

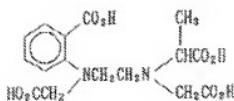


38

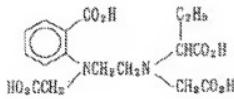
III-17.



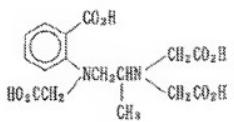
III-18.



III-19.



III-20.



【0055】

【化33】

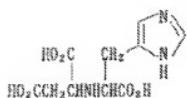
39

40

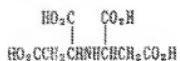
IV-1.



IV-2.



IV-3.



IV-4.



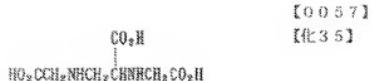
IV-5.

【0056】  
【化34】

40

50

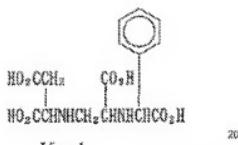
IV-6.



IV-7.



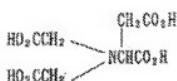
IV-8.



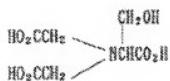
V-1.



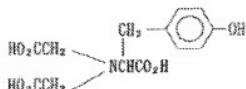
V-2.



V-3.



V-4.



【0058】上記一般式(1)～(V)で表される化合物は、特許平4-22948号、同4-73645号、同4-73647号、同4-127145号、同4-174432号、同4-2213

60号、同4-221361号、同4-247067号、同4-247073号、同4-288060号、同5-66527号、同5-113631号、同5-158105号、同5-165150号、同5-165176号、同5-173312号、同5-239003号、同5-303186号、米潤清第5118927号、同5217855号、同5250401号、同5250402号、同5254444号、同5256531号等の記載の合成法で合成できる。

【0059】本発明の金剛キレート化合物は処理液1リットル当り、0.05～1モル含有することで漂白液あるいは漂白定着液の漂白剤として有効である。また、定着液や発色調和剤開発工程の中間浴に少量含有させてもよい。本発明の金剛キレート化合物は漂白能を有する処理液に上述のように処理液1リットル当り0.1～0.5モル含有することが更に好ましい。

【0060】次に本発明の一般式(A)及び(B)について詳細に説明する。一般式(A)及び(B)中、RまたはR'で表される脂肪族基は好ましくは、炭素数1～30のものであって特に炭素数1～20の直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラカル基等である。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラカル基としては例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、アリル基、2-ブチニル基、3-ベンゼニル基、プロパルギル基、3-ペニチニル基、ベンジル基等である。

【0061】一般式(A)及び(B)中、RまたはR'で表される芳香族基は好ましくは、炭素数6～30のものであって、特に炭素数6～20の單環または縮環のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基等である。

【0062】一般式(A)及び(B)中、RまたはR'で表される複素環基は、蜜素原子、酸素原子および硫黄原子のうち少なくとも一つを含む3～10員環の飽和もしくは不飽和の複素環基である。これらは單環状であってもよいし、さらに他の芳香環と縮合環を形成してもよい。蜜素環基としては好ましくは5～6員環の芳香族複素環基であり、例えばビリジル基、イミダゾリル基、キノリル基、ベンズイミダゾリル基ビリミジン基、ピラゾリル基、イソキノリル基、チアゾリル基、エニル基、フリル基、ベンゾチアゾリル基等である。

【0063】また、一般式(A)及び(B)中、RまたはR'で表される各基は置換されていてもよい。置換基としては以下のものが挙げられる。

【0064】ハログン原子（例えば、フッ素原子、氯素原子、溴素原子等）、アルキル基（例えば、メチル基、

エチル基、*n*-ブロピル基、イソブロピル基、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、アリル基、2-ブチニル基、3-ベンゼニル基等）、アルキニル基（例えば、プロパルギル基、3-ベンゼニル基等）、アラカル基（例えば、フェネチル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、4-メチルフェニル基等）、ヘテロ環基（例えば、ピリジル基、フリル基、イミダゾリル基、ビペリジル基、モルホリノ基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、2-ナフチルオキシ基等）、アミノ基（例えば、無置換アミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、アニリノ基等）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等）、ウレイド基（例えば、無置換ウレイド基、N-メチルウレイド基、N-フェニルウレイド基等）、ウレタン基（例えば、メトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニルアミノ基等）、スルホニルアミノ基（例えば、メチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基等）、スルホニルアミノ基（例えば、メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基等）、アルキルオキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ビバコイル基等）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、リン酸アミド基（例えば、N、N-ジエチルリン酸アミド基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基等）、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ホスホ基、ニトロ基、スルフィノ基、アンモニオ基（例えばトリメチルアンモニオ基等）、ホスホニオ基、ヒドログリノ基等である。これらの基はさらに置換されてもよい。また置換基が二つ以上あるときは同じでも異なっていてもよい。

【0065】一般式(A)及び(B)中、MまたはM'で表されるカチオン基としてはアルカリ金属イオン（例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、セシウムイオン）、アルカリ土類金属イオン（例えば、カルシウムイオン、マグネシウムイオン）、アンモニウム基（例えば、無置換アンモニウム基、メチルアンモニウム基、トリメチルアンモニウム基、メトキシアンモニウム基、ジメチルベンジルアンモニウム

基)、 $\alpha$ -アニジニウム基等があげられる。

【0006】一般式(A)において好ましくは、Rは脂肪族基、芳香族基、複素環基であり、Mは水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウム基を表す。一般式(A)においてより好ましくは、Rは炭素数1～6の脂肪族基を表し、Mはナトリウムイオン、カリウムイオンまたは無置換アンモニウム基を表す。一般式(A)において最も好ましくは、Rは炭素数1～6のアルキル基を表し、Mはナトリウムイオン、カリウムイオンまたは無置換アンモニウム基を表す。

【0007】一般式(B)において好ましくは、R'は脂肪族基、芳香族基であり、M'は水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウム基を表す。一般式(B)においてより好ましくは、R'は炭素数1～6の脂肪族基、炭素数6～12の芳香族基を表し、M'はナトリウムイオン、カリウムイオンまたは無置換アンモニウム基を表す。一般式(B)において最も好ましくは、R'は炭素数1～6のアルキル基またはカルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、アミノ基の少なくとも一つで置換された炭素数6～10のアリール基を表し、M'はナトリウムイオン、カリウムイオンまたは無置換アンモニウム基を表す。

【0008】以下に本発明の一般式(A)及び(B)の化合物の具体例を示すが、本発明の化合物はこれに限定されるものではない。

【0009】

【化36】

A-1  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_4$

A-2  $\text{CH}_3\text{BO}_2\text{Na}$

A-3  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SK}$

A-4  $\text{C}_8\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_4$

A-5  $\text{C}_8\text{H}_5\text{SO}_2\text{Na}$

A-6  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}_4$

A-7  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Na}$

A-8  $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Na}$

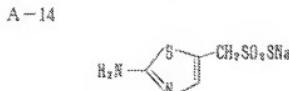
A-9  $\text{H}_2\text{NOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}_4$

A-10  $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{NH}_4$

【0070】

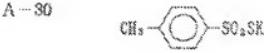
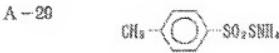
【化37】

47



〔0071〕  
〔化38〕

48



〔0072〕  
〔化39〕

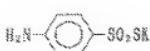
49



50



A - 32



B - 2



A - 33



B - 3



10

A - 34



B - 4

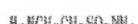


A - 35

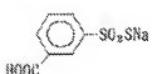


20

B - 6



A - 36



B - 7

[0073]  
[化40]

30

B - 8



B - 9



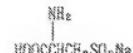
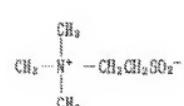
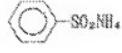
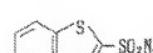
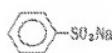
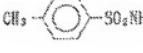
B - 10

[0074]  
46 [化41]

50

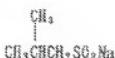
51

52

B-11	$\text{NaSO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	【化42】	B-21	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{NH}_4$
B-12			B-22	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{Na}$
B-13		10	B-23	$\text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$
B-14			B-24	
B-15	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{SLi}$	26	B-25	
B-16	$\text{CH}_3\text{SO}_3^- \quad \text{N}(\text{CH}_3)_4^+$		B-26	
B-17		36	B-27	
B-18			B-28	
B-19	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{NH}_4$		B-29	
B-20	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$		B-30	
【0075】			40	【0076】 【化43】

53

B-31



54

B-32



B-33



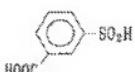
B-34



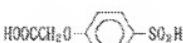
B-35



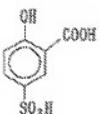
B-36



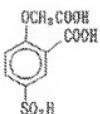
B-37



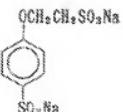
B-38



B-39



B-40



【0077】一般式（A）で表される化合物はスルホニルクロリド化合物とアルカリ金属硫物、磁化アンモニウム等の硫化物との反応やスルフィン酸化合物と固体硫酸との芯によって合成出来、古くから知られている。例えばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミストリー（J. Am. Chem. USSR），20巻，179（1950）、ドイツ特許第8440, 693号（1952）等を参考にして合成出来る。一般式（B）で表される化合物はスルホニルクロリド化合物の還元により合成する方法が一般的であり、還元剤としては亜鉛末、亜硫酸イオン、アルカリ金属硫物等が用いられる。また、その

他の方法も知られている。また、前述の様に一般式（B）の化合物は一般式（A）の化合物の合成中間体としても利用される。一般式（B）の化合物の一般的合成方法としては、例えばケミストリー・レビュ―（Chem. Rev.），48巻，69（1951）、オーブニック・シンセシス（Organic Synthesis, Collective, Vol. I, 4921941）、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティー（J. Am. Chem. Soc.），72巻，1215（1950）、165d, 50巻792, 274（1928）等があげられる。

【0073】本発明における「定着能を有する浴」としては例えば定着液、漂白定着液などを挙げることができ、処理プロセスによって様々な組み合わせが可能である。本発明における専用定着能組成物としては例えば定着液など定着浴に用いられるもの、漂白定着液など漂白定着浴に用いられるものをいう。本発明の一般式

(A) 及び (B) の化合物はそれらのみで用いてもよいが、通常の定着剤と併用するとその性能がより顕著に発揮出来る。本発明の一式 (A) 及び (B) の化合物が定着浴または漂白定着浴で使用される量は、好みくは  $1 \times 10^{-2} \sim 5$  モル/リットルであり、より好みくは  $1 \times 10^{-2} \sim 3$  モル/リットルであり、特に好みくは  $1 \times 10^{-2} \sim 2$  モル/リットルである。本発明の一式 (A) 及び (B) の化合物を水洗浴または安定浴に添加することも水洗浴の沈澱防止には効果がある。ここで、これらの浴中の濃度としては、前述の一式 (A) 及び (B) の化合物濃度の  $10^{-3} \sim 0$ 、5 倍が好ましい。

【0079】本発明の一式 (A) 及び (B) の化合物は他の定着剤と併用して用いてもよい。併用する定着剤としてはチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウムナトリウム、チオ硫酸カリウムのようなチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアノ酸アンモニウム、チオシアノ酸カリウムのようなチオシアノ酸塩 (ロダン塩)、チオ尿素化合物、チオエーテル化合物、メルカプト化合物、メイソイオン化合物等をあげることができる。なかでもチオ硫酸塩が好ましい。チオ硫酸塩の好ましい添加量は定着液 1 リットル当たり 0.1 ～ 3 モル、好みくは 0.5 ～ 1.5 モルである。

【0080】本発明の一式 (A) 及び (B) の化合物をチオ硫酸塩と併用する場合の本発明の化合物の好みしい添加量は定着液または漂白定着浴 1 リットル当たり 0.01 ～ 3 モル、より好みくは 0.1 ～ 2 モル、最も好みくは 0.5 ～ 1 モルである。添加量が少ないと場合には定着促進効果や被液安定化効果が小さくなり、また、多すぎると場合には定着液の低濃度保存時の析出が起きやすくなる。本発明の一式 (A) 及び (B) の化合物をチオ硫酸塩と併用する場合、特に定着能を有する液を低補充量で処理した際に銀イオンやハロゲンイオン

(特に溴素イオン)が蓄積した場合に定着性能の向上が顕著である。ここで併用する定着剤がチオ硫酸ナトリウムの場合には一般式 (A) 及び (B) の M 及び M' はナトリウムイオンが好みしく、併用する定着剤がチオ硫酸アンモニウムの場合には一般式 (A) 及び (B) の M 及び M' は無機硫酸アンモニウム基が好みしい。

【0081】また、本発明の一式 (A) 及び (B) の化合物を定着能を有する浴に添加する場合には補充液に一般式 (A) 及び一般式 (B) の化合物を別々に添加してもよいし、あらかじめ混合した溶液を添加してもよい。前述したように一般式 (A) の化合物は一般式 (B) の

化合物を原料として合成出来るので、特に一般式 (A) 及び (B) の R 及び R'、M 及び M' が同一の場合は化合物の合成工程で一般式 (A) 及び (B) の混合液を合成しておいて添加することも可能である。

【0082】本発明の定着能組成物は液体で供給しても、粉末状で供給してもよい。液体で供給する場合は使用液であっても濃縮液であってもよい。本発明の化合物の組み合せは漂白定着液で用いた場合に、本発明の目的がより顕著に発揮できる。

【0083】本発明のハロゲン化銀カラーワックス感光材料は、支持体上に赤感性層、緑感性層、青感性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層及び非感光性の感敷及ひ層間に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも 1 つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光及び赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラーワックス感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感性層、緑感性層、青感性層の順に配置される。しかし、目的に応じて上記順序順が逆であっても、また同一感光性層中に異なる感光性層が接合されたような設置順をもとりえる。上記、ハロゲン化銀感光性層の順及び最上層、最下層には各種の中間層等の非感光性層を設けてもよい。該中間層には、カブラー、D 1 R 化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるよう陽電子防歫剤を含んでいてもよい。

【0084】各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、丙内脂第 1、121、470 号あるいは英國特許第 923、045 号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の 2 層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間に非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭 57-112751 号、同 62-200350 号、同 62-206541 号、同 62-206543 号等に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層 (BL) / 高感度青感光性層 (BH) / 高感度緑感光性層 (GH) / 低感度緑感光性層 (CL) / 高感度赤感光性層 (RD) / 低感度赤感光性層 (RL) の順、または BL / BH / GH / CL / RD / RL の順、または BH / BL / GH / CL / RD / RL の順等に設置することができる。

【0085】また特公昭 55-34932 号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 (CH) / R1 / GL / RL の順に配列することもできる。また特開昭 56-25738 号、同 60-2-63936 号に記載されているように、支持体から最も遠い側

い側から青感光性層/G L /R L /G H /R H の順に配列することもできる。また特公昭49-15495号公报に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剝層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剝層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剝層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低ひられた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号明細書に記載されているように、同一感色性層において支持体より離れた側から中感度乳剝層/高感度乳剝層/低感度乳剝層の順に配列してもよい。

【0086】上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成・配列を選択することができる。ハロゲン化銀カラーラ写真感光材料が、カラーネガフィルム又はカラー反転フィルムの場合には、その厚真乳剝層に含有される好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下の感化銀を含む、沃塗化銀、沃塗化銀、もしくは沃塗臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約25モル%までの沃化銀を含む沃塗化銀もしくは沃塗臭化銀である。ハロゲン化銀カラーラ写真感光材料が、カラー印画紙の場合には、その厚真乳剝層に含有されるハロゲン化銀としては、実質的に沃化銀を含まない塗化銀もしくは塗化銀よりもなるものを好ましく用いることができる。ここで実質的に沃化銀を含まないとは、沃化銀含有率が1モル%以下、好ましくは0.2モル%以下のことを行う。これらの塗化銀乳剝のハロゲン組成については任意の與化銀/塗化銀のものを用いることができる。この比率は目的に応じて広い範囲をとらうが、塗化銀比率が2モル%以上のものを好ましく用いることができる。迅速処理に適した感光材料には塗化銀含有率の高い所謂高塗化銀乳剝が好ましく用いられる。これらの高塗化銀乳剝の塗化銀含有率は、9.0モル%以上が好ましく、9.5モル%以上が便に好ましい。現像処理液の補充量を低減する目的で、塗化銀含有率が9.0%～9.9%、9モル%であるようなほぼ純塗化銀の乳剝も好ましく用いられる。

【0087】写真乳剝中のハロゲン化銀粒子は、立方体・八面体・十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。ハロゲン化銀の粒径は、約0.2μ以

下の微粒子でも投影面積直径が約1.0μに至るまでの大きさの粒子でもよく、多分散乳剝でも単分散乳剝でもよい。本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剝は、例えばリサーチ・ディスクロージャー（以下、RDと記す）No. 1 7 6 4 3（1978年12月）、22～23頁、"1. 乳剝製造 (Emulsion preparation and types)"、及び同No. 1 8 7 1 6（1979年11月）などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0088】米国特許第3,574,628号、同3,655,394号及び英國特許第1,413,748号などに記載された單分散乳剝も好ましい。また、アスペクト比が約5以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ管、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Gatoff, Photographic Science and Engineering) 第14巻248～257頁(1970年)；米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号及び英國特許第2,111,215号などに記載の方法により簡単に調製することができる。結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異なったハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしてもよい、また、エビタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が複合されていてもよい、また例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と複合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【0089】ハロゲン化銀乳剝は、通常、物理熟成、化学増感及び分光感光を行ったものを使用する。物理熟成の過程において、種々の多価金属性イオン不純物（カドミウム、亜鉛、銅、錫、タリウム、鉄、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの塗もしくは錯塗など）を導入することもできる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号公報明細書第18頁右下欄～第22頁右上欄に記載のものが挙げられる。また、このような工程で使用される添加剤はRD No. 1 7 6 4 3及び同No. 1 8 7 1 6に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の2つのRDに記載されており、下記の表に掲載する記載箇所を示した。

#### 【0090】

添加剤種類	RD 1 7 6 4 3	R D 1 8 7 1 6
1 化学感光剤	23頁	648頁右欄
2 感度上昇剤		同 上
3 分光感光剤、強色感光剤	23～24頁	648頁右欄～ 649頁右欄
4 増白剤	24頁	
5 かぶり防止剤及び安定剤	24～25頁	649頁右欄～
6 光吸収剤、フ	25～26頁	649頁右欄～

イルター染料、 紫外線吸収剤		650頁左欄
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左～右欄
8 色素画像安定剤	25頁	
9 硬膜剤	26頁	651頁左欄
10 バインダー	26頁	同上
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
12 滑布助剤、 表面活性剤	26頁～27頁	650頁右欄
13 スタチック防止剤	27頁	同上

【0091】また、ホルムアルデヒドガスによる劣化性の劣化を防止するために、米国特許4, 411, 987号や同4, 435, 503号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。本発明には種々のカラーカブラーを使用することができ、その具体例は前述のR D No. 17643, VII-C～Gに記載された特許に記載されている。イエローカブラーとしては、例えば米国特許第3, 933, 501号、同4, 022, 620号、同4, 326, 024号、同4, 401, 752号、同4, 248, 961号、特公昭58-10739号、英國特許第1, 425, 020号、同1, 476, 760号、米國特許第3, 973, 968号、同4, 314, 023号、同4, 511, 649号、欧洲特許第249, 473 A号等に記載のものが好ましい。

【0092】マゼンタカブラーとしては5-ビラゾロン系及びビラゾロアソール系の化合物が好ましく、米国特許第4, 310, 610号、同4, 351, 897号、欧洲特許第73, 636号、米国特許第3, 061, 432号、同3, 725, 064号、R D No. 24220(1984年6月)、特開昭60-33552号、R D No. 24230(1984年6月)、特開昭60-43650号、同60-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米國特許第4, 500, 630号、同4, 540, 654号、同4, 556, 630号、WO(PCT)88/04795号等に記載のものが特に好ましい。

【0093】シアンカブラーとしては、フェノール系及びケツノール系カブラーが好まられ、米国特許第4, 052, 212号、同4, 146, 396号、同4, 228, 233号、同4, 206, 200号、同2, 369, 929号、同2, 801, 171号、同2, 772, 162号、同2, 895, 826号、同3, 772, 002号、同3, 758, 308号、同4, 334, 011号、同4, 327, 173号、西獨特許公開第3, 329, 720号、欧洲特許第121, 365A号、同249, 453A号、米國特許第3, 446, 622号、同4, 333, 909号、同4, 753, 871号、同4, 451, 559号、同4, 427, 767号、同4, 690, 889号、同4, 254, 212号

号、同4, 296, 199号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。

【0094】発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カブラーは、R D No. 17643のVII-G項、米国特許第4, 163, 670号、特公昭57-39413号、米國特許第4, 004, 929号、同4, 138, 258号、英國特許第1, 146, 368号に記載のものが好ましい。また、米國特許第4, 774, 181号に記載のカッピング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカブラーや、米國特許第4, 777, 120号に記載の現像促進剤と反応して色素を形成しうる色素プレカーバー等を遮蔽剤として有するカブラーを用いることが好ましい。発色色素が過度な攝取性を有するカブラーとしては、米國特許第4, 366, 237号、英國特許第2, 125, 570号、欧洲特許第96, 570号、西獨特許(公開)第3, 234, 533号に記載のものが好ましい。

【0095】ポリマー化された色素形成カブラーの典型例は、米國特許第3, 451, 826号、同4, 080, 211号、同4, 367, 282号、同4, 409, 320号、同4, 576, 910号、英國特許2, 102, 173号等に記載されている。カッピングに伴って写真的に有用な残基を放出するカブラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するD I Rカブラーは、前述のR D 17643, VII-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、米國特許4, 248, 962号、同4, 782, 012号に記載されたものが好ましい。現像時に画像状に遮蔽剤もしくは現像促進剤を放出するカブラーとしては、英國特許第2, 007, 140号、同2, 131, 188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。

【0096】その他、本発明の感光材料に用いることのできるカブラーとしては、米國特許第4, 130, 427号等に記載の静電カブラー、米國特許第4, 283, 472号、同4, 338, 393号、同4, 310, 618号等に記載の多当量カブラー、特開昭60-185950号、特開昭62-242322号等に記載のD I Rレドックス化合物放出カブラー、D I Rカブラー放出力

ブラー、D I R カブラー放出レドックス化合物もしくは D I R レドックス放出レドックス化合物、欧洲特許第 173、302A 号に記載の脱離後復色する色素を放出するカブラー、R D No. 1 1449、開24241、特開昭60-1-201247号等に記載の漂白促進剤放出カブラー、米国特許第 4, 553, 477 号等に記載のリガント放出カブラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカブラー、米国特許第 4, 774, 181 号に記載の蛍光色素を放出するカブラー等が挙げられる。

【0097】本発明に使用するカブラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第 2, 322, 027 号などに記載されており、水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が 175°C 以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、タルタルエステル類（ジブチルタルトート、ジシクロヘキシルタルトート、ジーエーチルヘキシルタルトート、デシルタルトート、ビス（2、4-ジマー-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1, 1-ジエチルプロピル）タルトートなど）、リン酸またはホスホン酸のエステル類（トリフェニルホスフェート、トリケレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジーエーチルヘキシルフェニルホスホネートなど）、安息香酸エステル類（2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエートなど）、アミド類（N,N-ジエチルドデカノアミド、N,N-ジエチルウラツルアミド、N-テトラデシルビロリドンなど）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2, 4-ジ-tert-アミルフェノールなど）、脂肪酸カルボン酸エステル類（ビス（2-エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルアセレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリラクテート、トリオクチルシルテートなど）、アニリン誘導体（N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-イミド（オキチルアニリンなど）、炭化水素類（パラフィン、ドデシルベンゼン、ジソブロピルナフタレンなど）などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約 30°C 以上、好ましくは 50°C 以上約 160°C 以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、ブロビオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルオルムアミドなどが挙げられる。

【0098】ラテックス分散法の工程、効果および食塗用のラテックスの具体例は、米国特許第 4, 199, 363 号、西独特許出願（O L S）第 2, 541, 274

号及び同 2, 541, 230 号などに記載されている。また、これらのカブラーは施設の高沸点有機溶媒の存在下または不活性下でローダブルラッテックスポリマー（例えば米国特許第 4, 203, 716 号）に含浸させて、または水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることができる。好ましくは、国際公開番号 WO 88/00723 号明細書の第 12-30 頁に記載の単離収率または共重合体が用いられる。特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定化の上で好ましい。本発明は種々のカラーセンサ光材料に適用することができる。一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラーラバースフィルム、カラー-ペーパー、直接ポジカラーセンサ光材料、カラー-ポジフィルム及びカラー-反転ペーパーなどを代表例として挙げることができる。本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述の R D. No. 1 7643 の 28 頁、及び同 6, 18716 の 6 47 貨右欄から 6 48 頁左欄に記載されている。

【0099】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が 25 μm 以下、好ましくは 20 μm 以下であり、かつ膜面速度  $T_{1/2}$  が 30 秒以下（好ましくは 1.5 秒以下）が好ましい。膜厚は、2.5°C 相対湿度 55% 脱離下（2 日）で測定した膜厚を意味し、膜面速度  $T_{1/2}$  は、当該技術分野において公知の手法に従って測定することができる。例えば、エー・グリーン（A Green）らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Photographic Science）、19 卷、Z 号、124～129 頁に記載の昭のスエロメーター（膨潤計）を使用することで測定でき、 $T_{1/2}$  は発色溶液液で 30°C、3 分 1.5 秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の 90% を測定膜厚とし、この  $1/2$  の膜厚に到達するまでの時間と定義する。膜面速度  $T_{1/2}$  は、バイナダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の練時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は 1.0% ～ 4.0% が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：（最大膨潤膜厚 - 膜厚）/ 膜厚に従って計算できる。

【0100】前述のカラーセンサ光材料は、前述の R D. No. 1 7643 の 28 ～ 29 頁、及び同 6, 18716 の 6 15 左欄～右欄に記載された通常の方法によって現像処理することができる。感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族環-α-アミン系発色現像主剤を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主剤としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては 3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスル

ホンゾミドエチルアリシン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-β-メトキシエチルアリシン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することである。

【0101】発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、水酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプトイド化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩ヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸

類、トリエチレンジアミン〔1、4-ジアザビンクロ[2,2,2]オクタン〕類の如き各種保湿剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレンジリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、顯色カプラー、ナトリウムボロンハイドライドのようなカブラゼ剤、1-フェニル-3-ビラゾリドンのような補助現像主剤、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤(例えは、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸)、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシンエチリデン-1、1-ジホスホン酸、ニトロリオ-N、N、N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N、N、N、N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン- $\beta$ -ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩)、4、4'-ジアミノ-2、2'-ジスルホスチルベン系化合物のような蛍光増白剤、アルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤などを添加してもよい。

【0102】但し、ベンジルアルコールは公害性、調湿性及び色汚染防止の点で実質的に含まない方が好ましい。ここで「実質的に」とは、発色調湿液1リットル当たり2mg以下(更に好ましくは全く含まない)を意味する。また妊娠処理を実施する場合は黒斑白堊現象を行ってから発色処理する。この黒斑白堊液には、ハイドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチルアーマニノフェノールなどのアミノフェノール類など公害の濃白堊現象主薬を单独であるいは組み合わせて用いることができる。

【0103】これらの発色現像液及び黑白現像液のpHは9～12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3リットル以

ドであり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより 5.00 atm 以下にすることもできる。特に、所謂高感度感光材料を用いる場合には、堿性現像液中の臭素イオンを低くし、塩化物イオンを比較的多くすることで写真性・処理性に優れ、写真性の変動を抑えることができる点で特に好ましい。そのような場合は補充量は、発色現像液でのオーバーフローが実質的になくなる感光材料 1 平方メートル当たり約 2.00 atm まで減らせることがある。補充量を低減する場合には蒸留水の空気との接触面積を小さくすることによって液の撹拌、空気酸化を防止することが好ましい。また現像液中の臭化物イオンの剥離を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

【0104】本発明の発色現像液の処理温度は、20℃～50℃で好ましくは30℃～45℃である。処理時間は、20秒～5分で、好ましくは30秒～3分であるが、高濃度pHとし、かつ発色現像主顔を高濃度に使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時になわれるが(漂白定着剤)、更に処理の迅速化を目的として、漂白処理後漂白定着剤処理する処理方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着槽で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じて任意に実施できる。漂白剤としては、本発明の化合物が用いられるが既知の漂白剤と本発明の効果をそここなわない程度に組み合せててもよい。組み合せて使用できる漂白剤としてはフェリシアン化合物；重クロム酸塩；鉄(II)もしくはコバルト(II)の有機錯合物、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シカゴヘキサンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1、3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノボリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩；過硫酸塩；臭素酸塩；過マンガン酸塩；ニトロベンゼン類などがあげられる。

【0105】これらの漂白液又は蛋白定着液のpHは、通常6.5～8であるが、処理の迅速化のために、更に低いpHで処理することもできる。漂白液、漂白定着液及びそれらの前液には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の異体例は、次の明細書に記載されている。米特許第3,893,854号、西特許第1,209号、R D No.17-129号(1978年7月)などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアブリジン誘導体；米特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体；特開昭58-146,235号に記載の活性化物質；西特許第2,748,430号に記載のポリオキシエチレン化合物；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物。

物：臭化物イオン等が使用できる。なかでもメルカブト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、特開昭53-195630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4, 652, 834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときにこれらの漂白促進剤は特に有効である。漂白促進剤を漂白液または漂白定着液に使用する時の添加量は $1 \times 10^{-2}$ ~1モルノリットルが適当であり、 $1 \times 10^{-2}$ ~0.2モル/リットルが好ましい。

【0109】本発明の漂白定着液には臭化アンモニウムや塩化アンモニウムのような再ハロゲン化剤や硫酸アンモニウムなどのpH緩衝剤、硫酸アンモニウムなどの金属腐食防止剤などを公知の添加剤を添加することができる。漂白定着液の保値剤として、重硫酸塩や亜硫酸塩あるいはカルボニル重硫酸塩付加物、スルフィン酸化合物を添加してもよい。また、安定性向上のために、アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸系キレート剤（好ましくは、1-ヒドロキシエチジマー1、1-エチホスホン酸及びN, N', N' -エチレンジアミンテトラホスホン酸）を含有することが好ましい。

【0110】漂白定着液には、更に、各種の蛍光増白剤、消泡剤、界面活性剤、ポリビニルビロドン、メタノール等を含有させることができる。本発明の定着剤を併用してもよい。定着剤としてはチオ硫酸塩、チオジアン酸塩、チオ尿素類多量の沈殿物等を含めることができる。本発明で用いられる定着液のpHは2~10である。4~9が好ましい。脱膜工程における各処理液の攪拌はできるだけ強化されることは、脱膜処理時間短縮の点から好ましい。搅拌手段としては、特開昭62-183480号や同62-183461号に記載のようない方法などが挙げられ、噴流を衝突させる手段の場合には、衝突までの時間は感光材料が處理液に導入されてから1.5秒以内に行なうのが好ましい。本発明において漂白現像液から漂白定着液へのクロスオーバー時間（感光材料がカラー現像液から出て、漂白液に入るまでの空中時間）は、漂白カブリや感光材料表面の汚れ付着を改良する点で1.0秒以内が好ましい。ここで、漂白定着液の補充量としては、撮影用カラー感光材料（例ば、塗布銀量4~12g/m<sup>2</sup>）の場合は8.0Dm<sup>2</sup>/kg以下が好ましく、カラー印画紙の場合は、6.0Dm<sup>2</sup>/kg以下が好ましい。

【0110】本発明に用いられるハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱膜処理後、水洗及び/又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例ばカブリ等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、水流、

順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P. 248~253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。

【0110】前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水温を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題が解決策として、特開昭62-288838号に記載のハイオン、Mgイオンを低減させる方法を検討して効用に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の遮光系殺菌剤、その他のペントリゾール等、堀口博著「防藻防黴剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防藻技術」、日本防藻防黴学会編「防藻防黴技術事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4~9であり、好ましくは5~8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、1.5~4.5°Cで20秒~1分、好ましくは2.5~4.0°Cで30秒~5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8542号、同58-14834号、昭60-220304号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

【0110】又、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、ホルマリン、ヘキサメチレンテトラミン、ヘキサヒドロトリアジンやN-メチコール化合物に代表される色素安定化剤を含有する安定剤を挙げることができる。この安定剤にも必要に応じてアンモニウム化合物、B.I.、A.Iなどの金属化合物、並光增白剤、各種キレート剤、膜pH調節剤、緩衝剤、防腐剤、アルカノールアミンや界面活性剤（シリコン系が好ましい。）を加えることができる。水洗工程もしくは安定化工程に用いられる水としては水道水のほかイオン交換樹脂などによってCaイオン、Mgイオン濃度を5mg/リットル以下に脱イオン処理した水やハロゲン、紫外線殺菌灯等によって殺菌された水を使用するのが好ましい。

【0111】上記水洗及び/又は安定液の補充量は、感光材料単位面積当たり前溶からの待ち込み量の1~10倍、好ましくは2~30倍、より好ましくは2~15倍である。この補充に伴うオーバーフロー液は脱膜工程の工程において再利用することもできる。本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には処理の簡略化及び劣化の

目的で発色現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現像主薬の各種プレカーラーを用いるのが好ましい。例えば米田特許第3、342、597号記載のインドアニリン系化合物、同3、342、599号、R D No. 14、850号及び同15、159号記載のシップ酸基塩化物、同13、924号記載のアルドール化合物、米田特許第3、719、492号記載の金属塩錯体、特開昭53-1355628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ビラグリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64339号、同57-144547号、及び同58-115438号等に記載されている。

【0112】本発明における各種処理液は10°C~50°Cにおいて使用される。通常は33°C~38°Cの温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を遂成することができる。また、感光材料の節約のため西田特許第2、226、770号または米田特許第3、674、499号に記載のコバルト補助剤もしくは過酸化水素補助剤を用いた処理を行ってもよい。

【0113】ハロゲン化銀カラー感光材料の1つの例として直接ポジ型ハロゲン化銀を用いたものがある。この感光材料を用いた処理について以下説明する。ハロゲン化銀カラー写真感光材料を像様露光の後、光又は過塩析によるかぶり処理を施した後又は施しながら、芳香族第一級アミン系発色現像薬を含むpH1.1、5以下の表面現像液で発色現像、漂白・定着処理することにより直接ポジカラー画像を形成することも好ましい。この現像液のpHは1.1、0~10、の範囲であるのが更に好ましい。

【0114】本発明におけるかぶり処理は、いわゆる「光かぶり法」と呼ばれる感光層の全面に第二の露光を与える方法及び「化学的かぶり法」と呼ばれる過塩析の存在下で現像処理する方法のうちのどちらを用いててもよい。過塩析およびかぶり光の存在下で現像処理してもよい。また、過塩析を含有する感光材料をかぶり露光してもよい。光かぶり法に関しては、前記の特開昭61-253716号記載書第47頁4行~49頁3行に記載されており、本発明に用いる過塩析に関しては同記載書第49頁6行~67頁2行に記載されており、特に一般式〔N-1〕と〔N-2〕で表わされる化合物の使用が好ましい。これらの具体例としては、同記載書第56~58頁に記載の〔N-1-1〕~〔N-1-10〕と

同記載書第63~66頁に記載の〔N-1-1〕~〔N-1-12〕の使用が好ましい。

【0115】本発明に用いる造塩促進剤に関しては、同記載書第68頁1行~71頁3行に記載されており、特にこの具体例としては、同第69頁~70頁に記載の〔A-1〕~〔A-13〕の使用が好ましい。

【0116】

【発明の効果】本発明の方法により、融解性に優れ、漂白カブリの少ないハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法を行うことができる。特に、本発明により低補充化しても着色が遅れることのない処理方法を行うことができる。また、定着液の液安定性も改良することができ、沈殿を大幅に少なくすることができます。

【0117】

【実施例】以下に実施例をもって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0118】実施例1

ボリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に以下に示す構成の多層カラー印画紙を作製した。塗布液は下記のようにして調製した。

第一層塗布液調製

イエローカーブラー(E×Y)1.9、1gおよび色像安定剤(Cod-1)4.4g及び色像安定剤(Cpd-7)0.7gに酢酸エチル2.7、2ccおよび溶媒(50lv-1)8.2gを加え溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム8ccを含む10%ゼラチン水溶液1.85ccに乳化分散させた。一方塗装化銀乳剤(立方体、平均粒子サイズ0.8、8.8μmのものと0.70μmのものの3:7混合物(銀モル比))。

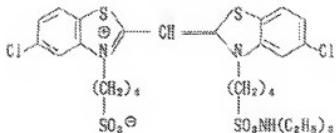
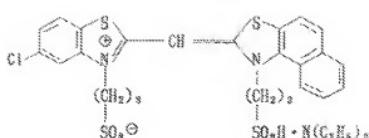
粒子サイズ分布の変動係数は0.08と0.10、各乳剤とも塗装化銀0.2モル%を粒子表面に局在貯蔵)に下記に示す着色性増感色素を銀1モル当たり大サイズ乳剤に対しては、それぞれ2.0×10<sup>-4</sup>モル加え、また小サイズ乳剤に対しては、それぞれ2.5×10<sup>-4</sup>モル加えた後に硝酸銀を加したものを調製した。前記の乳化分散液とこの乳剤とを混合溶解し、以下に示す組成になるように第一層塗布液を調製した。

【0119】第二層から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3、5-ジクロロ-5-トリアゾンナトリウム塩を用いた。各層の分光感色色素として下記のものを用いた。

着色性乳剤層

【0120】

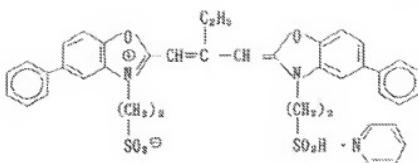
【化44】



(ハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては各々 $2.0 \times 10^{-4}$ モル、また小サイズ乳剤に対しては各々 $2.5 \times 10^{-4}$ モル)

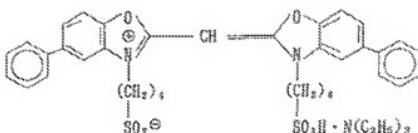
【0121】 緊感性乳剤  
【0122】

【化45】



(ハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては $4.0 \times 10^{-4}$ モル、  
小サイズ乳剤に対しては $5.8 \times 10^{-4}$ モル)

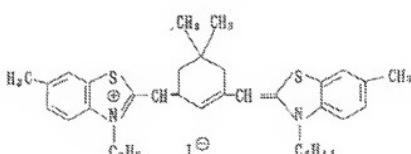
および



(ハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては $7.0 \times 10^{-5}$ モル、  
また小サイズ乳剤に対しては $1.0 \times 10^{-5}$ モル)

【0123】赤感性乳剤懸  
【0124】

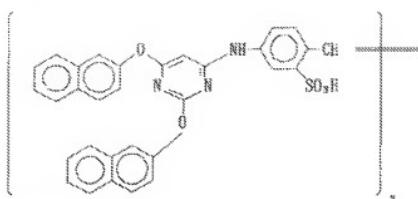
【化46】



(ハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては $0.9 \times 10^{-4}$ モル、  
また小サイズ乳剤に対しては $1.1 \times 10^{-4}$ モル)

【0125】赤感性乳剤懸に對しては、下記の化合物を  
ハロゲン化銀 1 モル当たり $2.6 \times 10^{-4}$ モル添加し  
だ。

【0126】  
【化47】

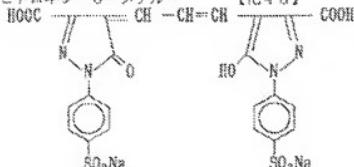


【0127】また、青感性乳液層、緑感性乳液層、赤感性乳液層に対し、1-(5-メチルウレアドフェニル)-5-メルカブトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり $8 \times 10^{-5}$ モル、7、 $7 \times 10^{-4}$ モル、 $2.5 \times 10^{-4}$ モル添加した。また、青感性乳液層と緑感性乳液層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-

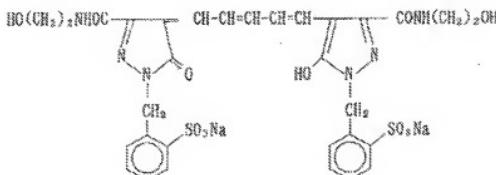
10 1、3、3a、7-テトラザインデンをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-4}$ モルと $2 \times 10^{-4}$ モル添加した。イラジエーション防止のために乳液層に下記の染料を添加した。

【0128】

【化48】



および



【0129】(結構成)以下に各層の組成を示す。数字は塗布量(g/m<sup>2</sup>)を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

支持体

第一層(青感層)

- 前記塗装化銀乳剤 0.30
- ゼラチン 1.86
- イエローカーバー(E×Y) 0.82
- 色像安定剤(Cpd-1) 0.19
- 滑離(Solvent-1) 0.35
- 色像安定剤(Cpd-7) 0.00

第二層(緑色防止層)

- ゼラチン 0.90
- 湿熱防止剤(Cpd-5) 0.08

ポリエレンラミネート紙

【第一層側のポリエチレンに白色顔料(TiO<sub>2</sub>)と青味染料(群青)を含む】

40 【0130】

75

76

消媒 (S o l v - 1)	0. 1 9
溶媒 (S o l v - 4)	0. 0 8

【0131】

## 第三層（銀感層）

塩基化銀乳剤（立方体、平均粒子サイズ0. 55 μmのものと、0. 39 μmのものとの1:3混合物（A gモル比）、粒子サイズ分布の変動係数は0. 10と0. 08、各乳剤ともA gBr 0. 8モル%を粒子表面に局在含有させた）	0. 1 2
ゼラチン	1. 2 4
マゼンタカプラー（E x M）	0. 2 0
色像安定剤（C p d - 2）	0. 0 3
色像安定剤（C p d - 3）	0. 1 5
色像安定剤（C p d - 4）	0. 0 2
色像安定剤（C p d - 9）	0. 0 2
溶媒 (S o l v - 2)	0. 4 0

## 第四層（紫外線吸収層）

ゼラチン	1. 5 8
紫外線吸収剤（UV - 1）	0. 4 7
褪色防止剤（C p d - 5）	0. 0 5
溶媒 (S o l v - 5)	0. 2 4

【0132】

## 第五層（赤感層）

塩基化銀乳剤（立方体、平均粒子サイズ0. 58 μmのものと、0. 45 μmのものとの1:4混合物（A gモル比）、粒子サイズ分布の変動係数は0. 09と0. 11、各乳剤ともA gBr 0. 6モル%を粒子表面に局在含有させた）	0. 2 3
ゼラチン	1. 3 4
シアノカプラー（E x C）	0. 3 2
色像安定剤（C p d - 6）	0. 1 7
色像安定剤（C p d - 7）	0. 4 0
色像安定剤（C p d - 8）	0. 0 4
溶媒 (S o l v - 6)	0. 1 5

## 第六層（紫外線吸収層）

ゼラチン	0. 5 3
紫外線吸収剤（UV - 1）	0. 1 6
褪色防止剤（C p d - 5）	0. 0 2
溶媒 (S o l v - 5)	0. 0 8

## 第七層（保護層）

ゼラチン	1. 3 3
ポリビニルアルコールのアクリル酸性共重合体（変性度1.7%）	0. 1 7
流動パラフィン	0. 0 3

【0133】以下に上記で使用した化合物について列記  
する。

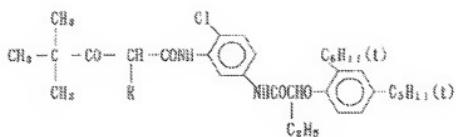
【0134】

【化49】

10

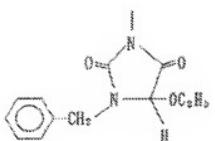
78

(R x Y) イエローカラー

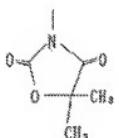


3

8



R-244

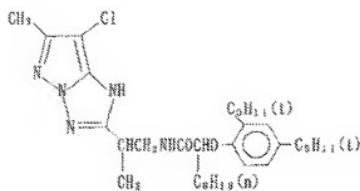


との比：混合物（モル比）

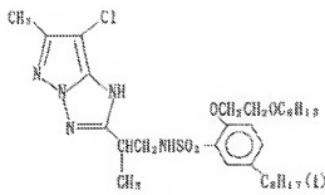
PAPERS

550

## (E x M) マゼンタカブラー



と

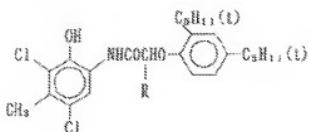


の 1 : 1 混合物 (モル比)

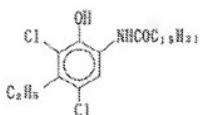
【0136】

【化51】

## (B x C) シアンカブラー

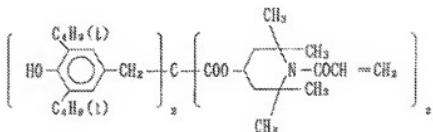
 $R = C_2H_5$  と  $C_4H_9$ 

と



の各々重量で2:4:4の混合物

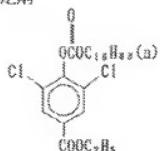
## (C p d - 1) 色像安定剤



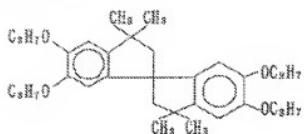
【6137】

【化52】

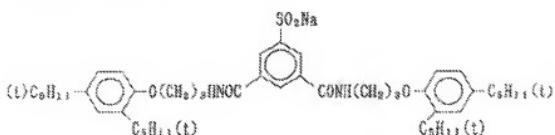
(C p d - 2) 色像安定剤



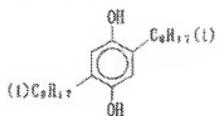
(C p d - 3) 色像安定剤



(C p d - 4) 色像安定剤



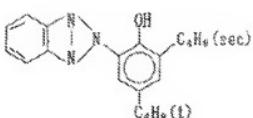
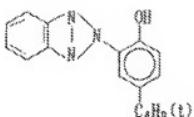
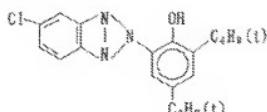
(C p d - 5) 混色防止剤



【0138】

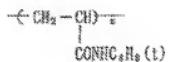
【化5-3】

## (C p d - 6) 色像安定剤



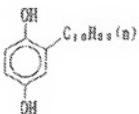
の 2 : 4 : 4 混合物(重量比)

## (C p d - 7) 色像安定剤



平均分子量60,000

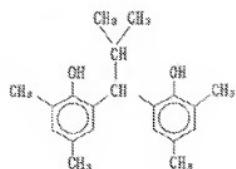
## (C p d - 8) 色像安定剤



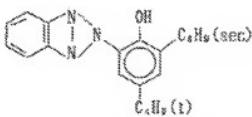
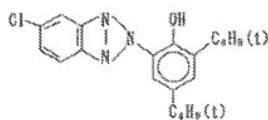
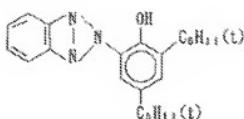
【0139】

40 【化54】

## (C p d - 9) 色像安定劑



## (UV-1) 紫外線吸收劑

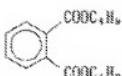


Ø 4 : 2 : 4 混合物 (重量比)

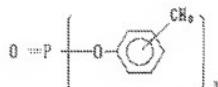
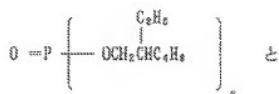
【0140】

【化55】

## (Solv-1) 溶媒

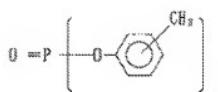


## (Solv-2) 溶媒



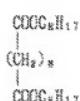
の 2 : 1 混合物 (容量比)

## (Solv-4) 溶媒



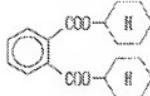
【0141】

## (Solv-5) 溶媒



【化56】

## (Solv-6) 溶媒



【0142】上記の様にして作製した試料に裁断後、像  
映露光を与え、ペーパー処理機を用い、下記の処理工程  
にて感光定着液の補充量が、タンク容量の二倍になるま  
で連続処理（ランニングテスト）を行った。また、その

後、白色漏光を与えた試料を作製し、同処理工程の処理  
を行った。

【0143】

処理工程	温 度	時 間	補充液*	タンク容量 (リットル)
カラー現像	3.9°C	4.5秒	7.0ml	2.0
漂白定着	3.5°C	3.0秒	6.0ml	2.0
リンス①	3.5°C	2.0秒	—	1.0
リンス②	3.5°C	2.0秒	—	1.0
リンス③	3.5°C	2.0秒	36ml	1.0
乾燥	8.0°C	6.0秒		

(リンス③→④への3タンク逆流方式とした)

\* 感光材料 1m<sup>2</sup>あたりの補充量

\* 本上記よりも加えて、リンス(5)より感光材料 1 m<sup>2</sup>あたり 120 ml を  
流しこんだ

## 【0144】

カラー現像液	タンク液	補充液
水	700 ml	700 ml
ジエチレントリアミン H 酢酸	0.4 g	0.4 g
N, N, N-トリメチレンホスホン酸	4.0 g	4.0 g
1-ヒドロキシエチルデン-1, 1-ジホスホン酸	0.4 g	0.4 g
トリエタノールアミン	12.0 g	12.0 g
塩化カリウム	6.5 g	—
臭化カリウム	0.03 g	—
炭酸カリウム	27.0 g	27.0 g
蛍光増白剤 (WHITEX 4B 往友化学製)	1.0 g	3.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.1 g	0.1 g
N, N-ビス (スルホエチル) ヒドロキシラアミン	10.0 g	13.0 g
N-エチル-N-(β-メタヌスルホニアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアリニン硫酸塩	5.0 g	11.5 g
水を加えて	1000 ml	1000 ml
pH (25°C)	10.10	11.10

## 【0145】

漂白定着液	タンク液	補充液
水	500 ml	1000 ml
定着剤 (表 1 参照)	0.5 モル	1.25 モル
一般式 B の化合物	0.05 モル	0.125 モル
亜硫酸アンモニウム	4.0 g	10.0 g
(定着剤がチオ硫酸アンモニウムの場合のみ使用)		
漂白剤 (表 1 参照)	0.15 モル	0.37 モル
キレート剤 (漂白剤と同種のもの)	0.02 モル	0.04 モル
臭化アンモニウム	4.0 g	7.5 g
硝酸 (6.7%)	3.0 g	6.5 g
水を加えて	1000 ml	1000 ml
pH (25°C) (酢酸、アンモニアにて調節)	5.8	5.6

## 【0146】リンス液 (タンク液と補充液は同じ)

イオン交換水 (カルシウム、マグネシウム各々 3 ppm 以下)

【0147】「耐錆性能の評価」ランニング処理後処理した白色露光フィルムについて、蛍光 X 線分析装置を用いて残存銀量の測定を行った。

【0148】「漂白かぶりの評価」ランニング処理終了間際の試料 (像様露光したフィルム) について、富士写真フィルム (株) 製写真濃度計 P S D 103 を用いて、

マゼンタの最小濃度 (Dmin) を測定した。

【0149】「液安定性の評価」ランニング処理後の漂白定着液について、沈澱の有無を目視で調べた。評価は次のような判断基準で決めた。

沈澱なし: ○、○~△は実用上許容レベル内である。少量の沈澱: △、多量の沈澱: ×  
結果を表 1 に示す。

## 【0150】

## 【表 1】

表1

No.	漂白剤 (Fe(II)塩)	遮蔽剤	一般式 B	残存銀量 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	?モク (μm)	漂白定着 液の状態	備考
1	EDTA	ATS	—	8.5	0.15	△	比較例
2	1,3-POTA	〃	—	1.1	0.25	×	〃
3	III-5	〃	—	1.0	0.14	×	〃
4	IV-2	〃	—	1.0	0.13	×	〃
5	EDTA	A-1	—	8.6	0.16	○～△	〃
6	1,3-POTA	〃	—	1.0	0.28	○～△	〃
7	III-5	〃	—	0.9	0.08	○～△	本発明
8	IV-2	〃	—	0.7	0.09	○～△	〃
9	EDTA	ATS/A-1	—	1.0	0.14	△	比較例
10	1,3-POTA	〃	—	0.5	0.25	×	〃
11	III-5	〃	—	0.2	0.08	○～△	本発明
12	IV-2	〃	—	0.1	0.09	○～△	〃
13	III-5	■-1	0.2	0.06	○	〃	
14	IV-2	〃	—	0.1	0.09	○	〃
15	EDTA	ATS/A-2	—	1.0	0.15	△	比較例
16	1,3-POTA	〃	—	0.8	0.28	×	〃
17	I-2	〃	—	0.2	0.09	○～△	本発明
18	II-3	〃	—	0.1	0.09	○～△	〃
19	I-2	■-2	0.2	0.09	○	〃	
20	II-3	〃	—	0.1	0.09	○	〃

ATS:チオ硫酸アンモニウム、ATSと一般式Aを併用した場合はそれぞれ

0.45モル、0.05モル添加した。

【0151】表1よりわかるように、本発明に従えば、脱銀性、漂白カブリ、漂白定着液の安定性のいづれにも良好な結果が得られることがわかる。特にATSと本発明の一級式Aの化合物を併用すると、脱銀性がさらに改良され、一般式Bの化合物の共存により漂白定着液での沈殿も全くなくなる。

#### 【0152】実施例2

実施例1において、III-5の漂白剤を化合物-I-1、I-4、I-6、I-7、I-12、I-13、II-2、II-1-1、II-1-2、II-6、II-7、II-11、II-1-8、II-1-9、IV-1、IV-4、IV-5、V-1、V-2のFe(II)塩にそれぞれ代えて、実施例1と同様の試験を行った。結果、実施例1と同様、良好な結果を得られた。

#### 【0153】実施例3

第1層:ハレーション防止層

黒色コロイド銀

ゼラチン

実施例1において、A-1の定着剤をA-1、A-2、A-3にそれぞれ代えて、実施例1と同様の試験を行った。結果、実施例1と同様、良好な結果が得られた。

#### 【0154】実施例4

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラーフィルムである試料101を作成した。

(塗装層の組成) 塗布量はハロゲン化銀およびコロイド銀については $\text{g}/\text{cm}^2$ 単位で表した銀の量を、またカブラー、添加剤およびゼラチンについては $\text{g}/\text{cm}^2$ 単位で表した量を、また増感色素については同一層内のハロゲン化銀1モルあたりのモル数で示した。

#### 【0155】

銀塗布量 0.20

2.20

95

96

UV-1	0. 11
UV-2	0. 20
Cp d-1	4. 0 × 10 <sup>-2</sup>
Cp d-2	1. 9 × 10 <sup>-3</sup>
Solv-1	0. 30
Solv-2	1. 2 × 10 <sup>-4</sup>

## 第2層：中間層

微粒子沃氯化銀 (Ag I 1. 0モル%、球相当径0. 7μm)	
銀塗布量	0. 15
ゼラチン	1. 00
ExC-4	6. 0 × 10 <sup>-2</sup>
Cp d-3	2. 0 × 10 <sup>-2</sup>

【0156】

## 第3層：第1赤感乳剤層

沃氯化銀乳剤 (Ag I 5. 0モル%、表面高Ag I型、球相当径0. 9μm 、球相当径の変動係数21%、平板状粒子、直徑/厚み比7. 5)	
銀塗布量	0. 42

沃氯化銀乳剤 (Ag I 4. 0モル%、内部高Ag I型、球相当径0. 4μm 、球相当径の変動係数18%、十四面体粒子)	
銀塗布量	0. 40
ゼラチン	1. 90
EoS-1	4. 5 × 10 <sup>-1</sup> モル
EoS-2	1. 5 × 10 <sup>-1</sup> モル
EoS-3	4. 0 × 10 <sup>-2</sup> モル
ExC-1	0. 65
ExC-3	1. 0 × 10 <sup>-2</sup>
ExC-4	2. 3 × 10 <sup>-2</sup>
Solv-1	0. 32

## 第4層：第2赤感乳剤層

沃氯化銀乳剤 (Ag I 8. 5モル%、内部高Ag I型、球相当径1. 0μm 、球相当径の変動係数25%、板状粒子、直徑/厚み比3. 0)	
銀塗布量	0. 85
ゼラチン	0. 91
EoS-1	3. 0 × 10 <sup>-1</sup> モル
EoS-2	1. 0 × 10 <sup>-1</sup> モル
EoS-3	3. 0 × 10 <sup>-2</sup> モル
ExC-1	0. 13
ExC-2	0. 2 × 10 <sup>-2</sup>
ExC-4	4. 0 × 10 <sup>-2</sup>
Solv-1	0. 10

## 第5層：第3赤感乳剤層

沃氯化銀乳剤 (Ag I 11. 3モル%、内部高Ag I型、球相当径1. 4μm 、球相当径の変動係数28%、板状粒子、直徑/厚み比6. 0)	
銀塗布量	1. 50
ゼラチン	1. 20
EoS-1	2. 0 × 10 <sup>-1</sup> モル
EoS-2	6. 0 × 10 <sup>-2</sup> モル
EoS-3	2. 0 × 10 <sup>-2</sup> モル
ExC-2	8. 5 × 10 <sup>-3</sup>
ExC-5	7. 3 × 10 <sup>-3</sup>

97

98

S o l v - 1	0, 12
S o l v - 2	0, 12
第6層：中間層	
ゼラチン	1, 00
C p d - 4	8, 0 × 10 <sup>-4</sup>
S o l v - 1	8, 0 × 10 <sup>-2</sup>

【0157】

## 第7層：第1細胞乳剤層

沃奥化銀乳剤 (A g I 5. 0モル%、表面高A g I型、球相当径0. 9μm 、球相当径の変動係数21%、平板状粒子、直徑／厚み比7. 0)	銀塗布量 0, 28
沃奥化銀乳剤 (A g I 4. 0モル%、内部高A g I型、球相当径0. 4μm 、球相当径の変動係数18%、十四面体粒子)	
ゼラチン	0, 16
E x S - 4	1, 20
E x S - 5	5, 0 × 10 <sup>-3</sup> モル
E x S - 6	2, 0 × 10 <sup>-4</sup> モル
E x M - 1	1, 0 × 10 <sup>-4</sup> モル
E x M - 2	0, 30
E x M - 5	0, 10
S o l v - 1	3, 5 × 10 <sup>-4</sup>
S o l v - 3	0, 20
S o l v - 3	3, 0 × 10 <sup>-2</sup>

【0158】

## 第8層：第2細胞乳剤層

沃奥化銀乳剤 (A g I 8. 5モル%、内部高A g I型、球相当径1. 0μm 、球相当径の変動係数25%、板状粒子、直徑／厚み比3. 0)	銀塗布量 0, 57
ゼラチン	
E x S - 4	0, 45
E x S - 5	3, 5 × 10 <sup>-4</sup> モル
E x S - 6	1, 4 × 10 <sup>-4</sup> モル
E x M - 1	7, 0 × 10 <sup>-5</sup> モル
E x M - 2	0, 12
E x M - 3	7, 1 × 10 <sup>-3</sup>
S o l v - 1	3, 5 × 10 <sup>-2</sup>
S o l v - 3	0, 15
S o l v - 3	1, 0 × 10 <sup>-2</sup>

## 第9層：中間層

ゼラチン	0, 50
S o l v - 1	2, 0 × 10 <sup>-2</sup>

## 第10層：第3細胞乳剤層

沃奥化銀乳剤 (A g I 11. 3モル%、内部高A g I型、球相当径1. 4μm 、球相当径の変動係数28%、板状粒子、直徑／厚み比6. 0)	銀塗布量 1, 30
ゼラチン	
E x S - 4	1, 20
E x S - 5	2, 0 × 10 <sup>-4</sup> モル
E x S - 6	8, 0 × 10 <sup>-5</sup> モル
E x M - 4	8, 0 × 10 <sup>-4</sup> モル
E x M - 6	4, 5 × 10 <sup>-4</sup>
E x M - 6	1, 0 × 10 <sup>-3</sup>

89

100

E x C - 2	4, 5 × 10 <sup>-3</sup>
C p d - 5	1, 0 × 10 <sup>-2</sup>
S o l v - 1	0, 25

## 【0159】

## 第11層：イエローフィルター層

ゼラチン	0, 50
C p d - 6	5, 2 × 10 <sup>-3</sup>
S o l v - 1	0, 12
第12層：中間層	
ゼラチン	0, 45
C p d - 3	0, 10

## 【0160】

## 第13層：第1青感乳剤層

沃莫化銀乳剤 (A g 1 - Zモル%、均一A g 1型、球相当径0, 55 μm、球相当径の変動係数2.5%、平板状粒子、直徑／厚み比7, 0)	
銀塗布量	0, 20
ゼラチン	1, 00
E x S - 7	3, 0 × 10 <sup>-4</sup> モル
E x Y - 1	0, 60
E x Y - 2	2, 3 × 10 <sup>-4</sup>
S o l v - 1	0, 15

## 第14層：第2青感乳剤層

沃莫化銀乳剤 (A g 1 - 1.9, 0モル%、内部高A g 1型、球相当径1, 0 μm、球相当径の変動係数1.6%、八面体粒子)	
銀塗布量	0, 19
ゼラチン	0, 35
E x S - 7	2, 0 × 10 <sup>-4</sup> モル
E x Y - 1	0, 22
S o l v - 1	7, 0 × 10 <sup>-4</sup>

## 【0161】

30

## 第15層：中間層

微粒子沃莫化銀 (A g 1 - 2モル%、均一A g 1型、球相当径0, 13 μm)	
銀塗布量	0, 20
ゼラチン	0, 35

## 第16層：第3青感乳剤層

沃莫化銀乳剤 (A g 1 - 1.4, 0モル%、内部高A g 1型、球相当径1, 7 μm、球相当径の変動係数2.8%、板状粒子、直徑／厚み比5, 0)	
銀塗布量	1, 55
ゼラチン	1, 00
E x S - 8	1, 5 × 10 <sup>-4</sup> モル
E x Y - 1	0, 21
S o l v - 1	7, 0 × 10 <sup>-4</sup>

## 【0162】

## 第17層：第1保護層

ゼラチン	1, 80
U V - 1	0, 13
U V - 2	0, 21
S o l v - 1	1, 0 × 10 <sup>-2</sup>
S o l v - 2	1, 0 × 10 <sup>-2</sup>

## 第18層：第2保護層

微粒子塩化銀(球相当径 0.07 μm)

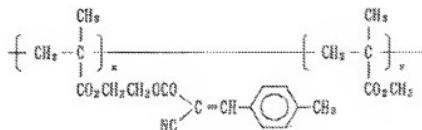
	銀塩重量
ゼラチン	0.36
B-1 (直径 1.5 μm)	0.70
B-2 (直径 1.5 μm)	2.0 × 10⁻²
B-3	0.15
W-1	3.0 × 10⁻³
H-1	2.0 × 10⁻²
Cpd-7	0.35
UV-1	1.00

【0163】こうして作成した試料には、上記の他に、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オノン(ゼラチンに対して平均200 ppm)、n-ブチル-p-ヒドロキシベンゾエート(同約1,000 ppm)、および2-フェニキシエタノール(同約1,000 ppm)が添加された。さらにB-4、B-5、W-2、W-3、F-1、F-2、F-3、F-4、F-5、F-6、F-

UV-8、F-9、F-10、F-11、F-12、ド-13および鉄塩、銅塩、金塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。以下に上記で使用した化合物について列記する。

## 【0164】

## 【化57】

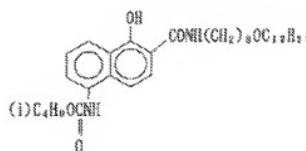


x : y = 7 / 3 (重量比)

## UV-2



## ExC-1



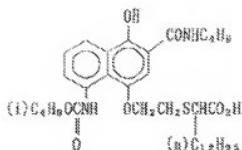
## 【0165】

## 【化58】

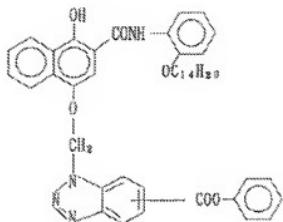
103

104

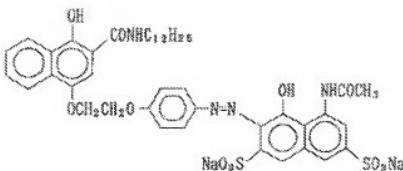
E × C - 2



E × C - 3



E × C - 4

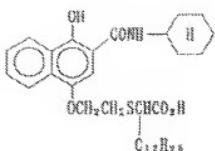


【0160】

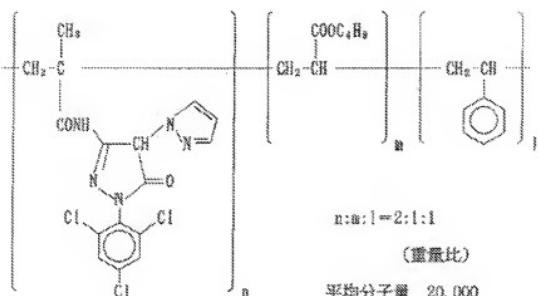
【乙59】

105

E x C - 5



E x M - 1



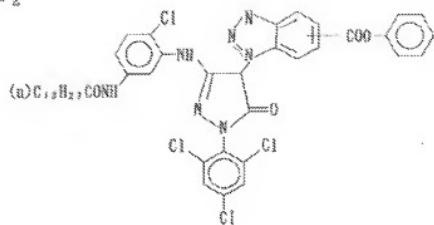
【0167】

30 【化60】

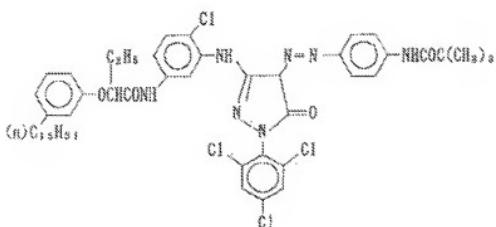
107

108

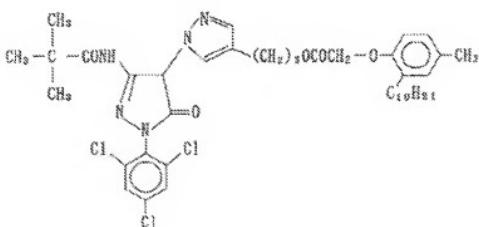
E × M-2



E × M-3



E × M-4



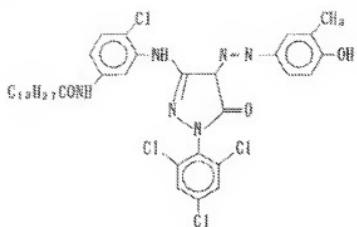
【0168】

【化61】

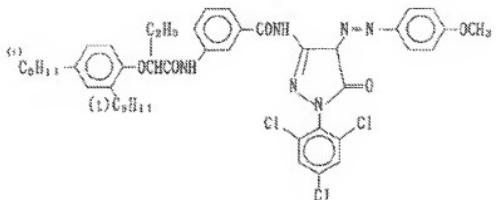
100

110

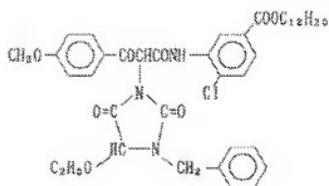
Ex M-5



Ex M-6



Ex Y-1

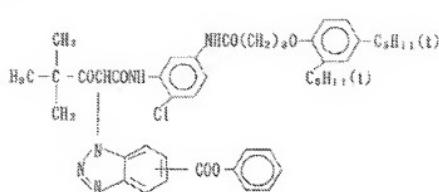


【0169】

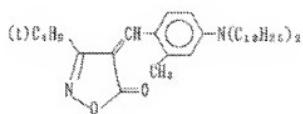
【化62】

393

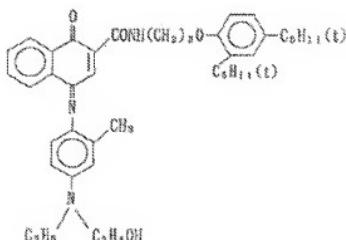
443



Cap. 1



Cap. 1 - 2



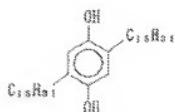
301703

[1163]

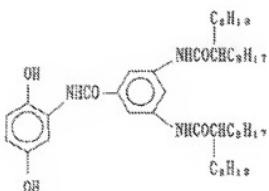
113

114

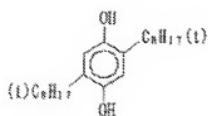
C p d - 3



C p d - 4



C p d - 5



C p d - 6

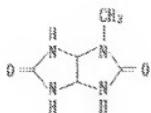


【0171】

【化64】

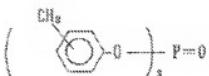
115

C p d - 7

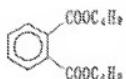


116

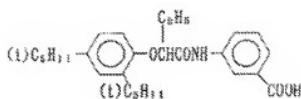
S o l v - 1



S o l v - 2



S o l v - 3



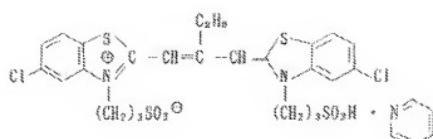
【0172】

30 【化65】

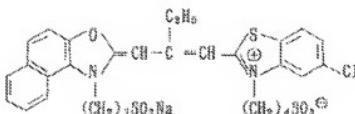
117

118

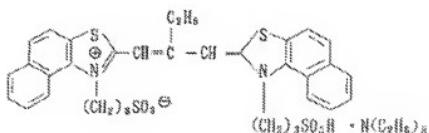
E × S - 1



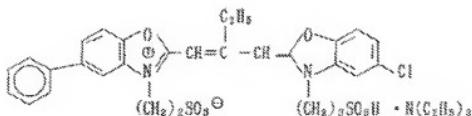
E × S - 2



E × S - 3



E × S - 4



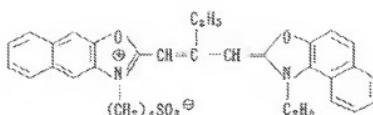
[0173]

【(66)】

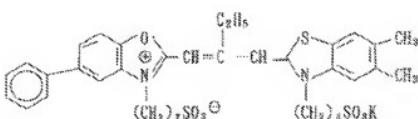
116

120

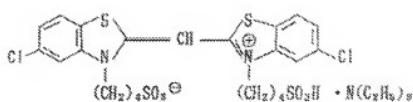
E x S - 5



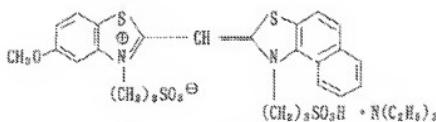
E x S - 6



E x S - 7



E x S - 8

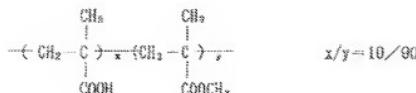


【0174】

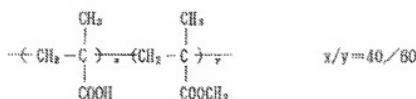
【化67】

121

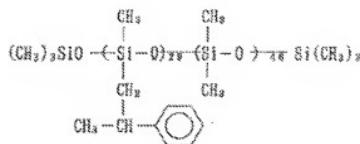
B - 1



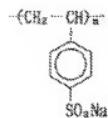
B - 2



B - 3



B - 4

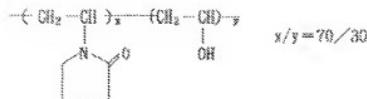


【0175】

【化68】

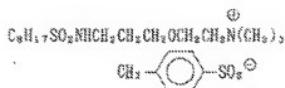
123

22

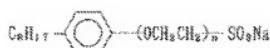


124

W...

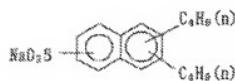


W-3

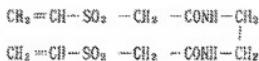


page 2 of 4

W<sub>m</sub> = 32

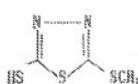


XII



卷之三

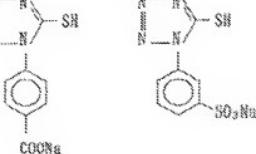
20



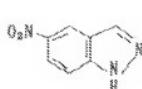
[Fig. 6.9]



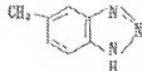
F-3



100

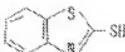


5

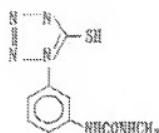


【0177】

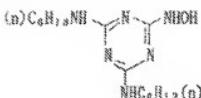
F = 6



F = 8

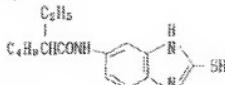


F = 10

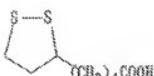


【化70】

F = 7



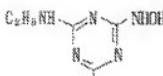
F = 9



【0178】

【化71】

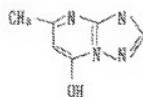
F = 11



【0179】上記の様にして作製した試料に報断後、像  
様露光を与え、ネガ膜自現機を用い、下記の処理工程に  
て漂白定着液の補充量が、タンク容積の二倍になるまで  
連続処理（ランニングテスト）を行った。また、その  
後、白色露光を与えた試料を作製し、同処理工程の処理  
を行った。

30 【0180】

F = 12



40

F = 13



処理工程	温 度	時間	補充量*	タンク容積 (リットル)
発色現像	38.0 ℃	3分5秒	600 ml	1.7
漂白定着①	38.0 ℃	5.0秒	—	5
漂白定着②	38.0 ℃	5.0秒	400 ml	5
水 洗	38.0 ℃	3.0秒	900 ml	3

安 定①	38.0 ℃	20秒	—	3
安 定②	38.0 ℃	20秒	560 ml	3
乾 燥	80 ℃	60秒		

\*感光材料1g当たりの補充量

漂白定着液、安定液は(1)から(2)への向流方式である。また、規格液の漂白定着工程への持ち込み量、漂白定着液中の水洗工程への持ち込み量は感光材料1g当たりそれぞれ6.5ml、5.0mlであった。また、クロスオーバーの

時間はいづれも6秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。以下に処理液の組成を示す。

## 【0181】

発色現像液	スタート液	補充液
ジエチレントリアミン五酢酸	2.0 g	2.0 g
1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸	3.3 g	3.3 g
亜硫酸ナトリウム	3.9 g	5.1 g
硫酸カリウム	37.5 g	39.0 g
臭化カリウム	1.4 g	0.4 g
ヨウ化カリウム	1.3 mg	—
ヒドロキシアミン硫酸塩	2.4 g	3.3 g
2-メチル-4- N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ アニリン硫酸塩	4.5 g	6.0 g
水を加えて	1000ml	1000ml
pH (25℃)	10.05	10.05

## 【0182】

漂白定着液	スタート液	補充液
定着剤(表2参照)	1.3 モル	1.9モル
一般式Bの化合物	0.1 モル	0.25モル
亜硫酸アンモニウム	40 g	100 g
(定着剤がチオ硫酸アンモニウムの場合のみ使用)		
漂白剤(表2参照)	0.15モル	0.23モル
キレート剤(漂白剤と同種のもの)	0.05モル	0.08モル
臭化アンモニウム	80 g	120 g
硝酸	40 g	60 g
水を加えて	1000ml	1000ml
pH (25℃) (酢酸、アンモニアにて調整)	5.8	5.6

## 【0183】水洗水

水道水を亘型酢酸性カチオン交換樹脂(ロームアンドハース社製アンバーライト IRA-120B)とO H型酢酸基製アノイオン交換樹脂(同アンバーライト IRA-400)を充填した温湯式カラムに通水してカルシウム及び

マグネシウムイオン濃度を3mg/リットル以下に処理し、統いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム2.0mg/リットルと硫酸ナトリウム15.0mg/リットルを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲にあった。

## 【0184】

安定液	スタート液/補充液共通
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.1 g
ボリオキシエチレン-p-モノノルフェニルエーテル	0.2 g
(平均重合度 1.0)	
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05 g
カルマリン	0.02モル
水を加えて	1 リットル
pH (アンモニア水、酢酸で調整)	7.2

【0185】(脱銀性能の評価)ランニング処理後処理した白色露光フィルムについて、蛍光X線分析装置を用いて残存銀量の測定を行った。

真フィルム(株)製写真濃度計F SD-103を用いて、マゼンタの最小濃度(Dm)を測定した。

【0186】(漂白かぶりの評価)ランニング処理終了間際の試料(漂白露光したフィルム)について、富士写

真フィルム(株)製写真濃度計F SD-103を用いて、マゼンタの最小濃度(Dm)を測定した。

【0187】(液安定性の評価)ランニング処理後の漂白定着液について、沈澱の有無を目視で調べた。評価は次のようないくつかの基準で決めた。

沈殿なし:○、○～△:実用上許容レベル内、少量の沈殿:△、多量の沈殿:×  
結果を表2に示す。

## 【0188】

【表2】

表2

No.	蛋白剤 (Fe(II)塩)	定着剤	一般式 B	残存銀量 μg/cm <sup>2</sup>	時間 (min)	蛋白定着 液中沈殿	備考	
							μg/cm <sup>2</sup>	沈殿
1	EDTA	ATS	—	100.0	0.30	△	比較例	
2	1,3-PDTA	“	—	15.0	0.35	×	“	
3	HII-6	“	—	14.2	0.27	×	“	
4	IV-4	“	—	14.5	0.28	×	“	
5	EDTA	A-1	—	76.0	0.28	○～△	“	
6	L,S-PDTA	“	—	16.5	0.44	○～△	“	
7	HII-6	“	—	1.0	0.20	○～△	本発明	
8	IV-4	“	—	1.0	0.23	○～△	“	
9	EDTA	ATS/A-1	—	94.0	0.33	△	比較例	
10	1,3-PDTA	“	—	14.0	0.40	×	“	
11	HII-6	“	—	0.6	0.20	○～△	本発明	
12	IV-4	“	—	0.5	0.21	○～△	“	
13	HII-6	“	B-1	0.6	0.20	○	“	
14	IV-4	“	“	0.5	0.21	○	“	
15	BDTA	ATS/B-27	—	82.0	0.31	△	比較例	
16	L,S-PDTA	“	—	15.3	0.41	×	“	
17	V-1	“	—	0.6	0.22	○～△	本発明	
18	HII-7	“	—	0.6	0.21	○～△	“	
19	V-1	“	B-36	0.6	0.22	○	“	
20	HII-7	“	“	0.6	0.21	○	“	

ATS:チオ硫酸アンモニウム、ATSと一般式Aを併用した場合はそれぞれ

1.0モル、0.3モル添加した。

【0189】表2よりわかるように、実施例1と同様本発明によれば、脱銀性、蛋白カブリ、蛋白定着液の安定性のいづれにも良好な結果が得られることがわかる。

## 【0190】実施例5

実施例4において、HII-6の蛋白剤を化合物-I-1、2、I-6、I-12、II-2、II-5、III-1、8、III-10、IV-2、IV-5、V-2のFe(II)塩にそれぞれ代えて、実施例4と同様の試験を行った。結果、実施例4と同様、良好な結果が得られた。

## 【0191】実施例6

実施例4において、A-1の定着剤をA-2、A-4、

A-7、A-9、A-11、A-13、A-16、A-19、A-24、A-26、A-33、A-36にそれぞれ代えて、実施例4と同様の試験を行った。結果、実施例4と同様、良好な結果が得られた。

## 【0192】実施例7

実施例4の試料を用いて、下記の処理工程にて漂白液の補充量が、タンク容量の2倍になるまで埋め処理(ランニングテスト)を行った。また、その後、白色露光をうけた試料を作製し、同処理工程の処理を行った。

## 【0193】

処理工程	温度	時間	補充量*	タンク容量(リットル)
銀色現像	38.0 ℃	3分05秒	600 ml	17
漂白	38.0 ℃	1分	200 ml	5
定着	38.0 ℃	1分10秒	400 ml	5

134

132

水洗	38.0 ℃	30秒	900 ml	3
安定液	38.0 ℃	20秒	—	3
安定液	38.0 ℃	20秒	560 ml	3
乾燥	80 ℃	60秒	—	—

\*感光材料 1 m<sup>2</sup>当たりの補充量

安定液は②から⑤への向流方式である。また、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料 1 m<sup>2</sup>当たりそれぞれ 0.5 ml, 5.0 ml, 5.0 ml であった。また、クロスオーバーの時間はいずれも 6 秒であり、この

時間は前工程の処理時間に包含される。以下に漂白液、定着液の組成を示す。他の液組成は、実施例 4 と同じである。

## 【0194】

漂白液	スタート液	補充液
漂白剤 (表 3 参照)	0.33モル	0.5 モル
臭化アンモニウム	90 g	120 g
硝酸アンモニウム	15 g	25 g
ヒドロキシ酢酸	50 g	75 g
酢酸	40 g	60 g
水を加えて	1リットル	1リットル
pH (アンモニア水で調整)	4.3	4.0

## 【0195】

定着液	スタート液	補充液
定着剤 (表 3 参照)	1.3 モル	1.9 モル
一般式 B の化合物	0.1 モル	0.25 モル
亜硫酸アンモニウム	40 g	100 g
(定着剤がチオ硫酸アンモニウムの場合のみ使用)		
イミダゾール	17 g	26 g
エチレンジアミン四酢酸	13 g	20 g
水を加えて		
pH (アンモニア水、酢酸で調整)	7.0	7.4

【0196】 脱酸性能、漂白カリヤ、定着液の安定性について、実施例 4 と同様の評価を行った。結果を表 3 に示す。

表5

No.	漂白剤 (Fe(II)塩)	定着剤	一般式 B	残存銀量 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\tau_{\text{Fe}}$ (min)	定着液の 沈澱	備考	
							△	○
1	EDTA	ATS	—	120.0	0.31	△	比較例	〃
2	1,3-PDTA	〃	—	20.0	0.36	×	〃	〃
3	III-5	〃	—	16.0	0.28	×	〃	〃
4	IV-2	〃	—	15.3	0.27	×	〃	〃
5	EDTA	A-1	—	67.0	0.29	○～△	〃	〃
6	1,3-PDTA	〃	—	14.3	0.35	○～△	〃	〃
7	III-5	〃	—	1.3	0.22	○～△	本発明	〃
8	IV-2	〃	—	1.5	0.23	○～△	〃	〃
9	EDTA	ATS/A-1	—	80.0	0.28	△	比較例	〃
10	1,3-PDTA	〃	—	12.8	0.34	×	〃	〃
11	III-5	〃	—	1.0	0.20	○～△	本発明	〃
12	IV-2	〃	—	1.1	0.20	○～△	〃	〃
13	III-5	〃	B-1	1.0	0.20	○	〃	〃
14	IV-2	〃	〃	1.1	0.20	○	〃	〃
15	EDTA	ATS/A-2	—	95.0	0.27	△	比較例	〃
16	1,3-PDTA	〃	—	13.7	0.33	×	〃	〃
17	I-2	〃	—	1.1	0.21	○～△	本発明	〃
18	II-3	〃	—	1.1	0.22	○～△	〃	〃
19	I-2	〃	B-2	1.1	0.21	○	〃	〃
20	II-3	〃	〃	1.1	0.21	○	〃	〃

ATS:チオ硫酸アンモニウム, ATSと一般式Aを併用した場合はそれぞれ

1.0モル、0.3モル添加した。

【0198】表3よりわかるように、本発明に従えば、  
脱銀性、漂白力及び、定着液の安定性のいずれにも良好

な結果が得られることがわかる。

フロントページの範囲

(72)発明者 藤田 佳弘

神奈川県海足柄市中沿210番地 富士写真  
フィルム株式会社内